



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ariosvaldo Junior Sousa Silva

Efeitos ocasionados pela deficiência e excesso de Lítio
nas propriedades estruturais e ópticas do composto
 $LiAl_5O_8$ dopado com Cério, Európio ou Térbio

São Cristovão-SE

2017

ARIOSVALDO JUNIOR SOUSA SILVA

EFEITOS OCASIONADOS PELA DEFICIÊNCIA E EXCESSO DE LÍTIO NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO COMPOSTO $LiAl_5O_8$ DOPADO COM
CÉRIO, EURÓPIO OU TÉRBIO

Dissertação de mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós – Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada.

Orientador: Prof. Dr. MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS REZENDE

São Cristovão-SE

2017

ARIOSVALDO JUNIOR SOUSA SILVA

EFEITOS OCASIONADOS PELA DEFICIÊNCIA E EXCESSO DE LÍTIO NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO COMPOSTO $LiAl_5O_8$ DOPADO COM
CÉRIO, EURÓPIO OU TÉRBIO

Dissertação de mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós – Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS REZENDE
UFS

Prof. Dr. MARCOS ANTONIO COUTO DOS SANTOS
UFS

Prof. Dr. VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO
UFS

São Cristovão-SE

2017

Dedico este trabalho aos meus Pais.

Agradecimentos

A Deus!

Aos meus pais Ariovaldo Vieira da Silva e Generosa de Brito Sousa Silva, os quais foram exemplos notáveis de Amor, Carinho, Educação e exemplos de vida. Meus pais, saibam que tudo isso foi fundamental para esta conquista. Aos meus irmãos em especial Rogério de Sousa e a toda minha família, principalmente a minha vó Francisca Pereira, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao professor Dr. Marcos Vinícius do Santos Rezende, por toda competência e disponibilidade ao longo deste trabalho. Aos amigos Patresio Alexandro, Adriano Borges e Iure Carvalho pelas inúmeras contribuições e sugestões no desenvolvimento deste estudo.

Aos meus amigos de Graduação, em especial Eliogério de Sá, Alessio Gomes, Bruno Leonardo, Livia Costa e Adriel Almeida.

Aos amigos de Mestrado e Doutorado Thárcio Adelino, Sabrina Marques, Gilberto Barbosa, Raiane Sodré, Osmar Machado, Givanilson Oliveira, Jerfesson Marques, José Fernando e Bruno Mesquita.

Agradeço também aos amigos de infância e aos que conquistei ao longo da vida...! Em especial Suelma Silva, Denise Lima, Liandro Lhiart, Demir Alves, Donizete Alves, Marcone Alves, Mayara Alves, Yullo Augusto, Sheylla Nascimento, Givanilson Brito, Marcia Moreira, Edilsa e Michele por todo o apoio.

Ao grupo de Pesquisa de Nanomateriais Funcionais (GNF).

A todos os responsáveis pelo Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Física (MultiLab) e Condomínio de Laboratório de Química Multiusuários – II (CLQM-II), pela utilização dos equipamentos e materiais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Obrigada a todos que, mesmo não estando citados aqui, contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão desta etapa.

Resumo

O presente estudo apresenta à sintetização, caracterização estrutural e óptica do Aluminato de Lítio ($LiAl_5O_8$) puro e dopado com íons lantanídeos trivalentes ($Ln^{3+} = Ce^{3+}$, Eu^{3+} ou Tb^{3+}). Os aluminatos de lítio puro e dopados foram produzidos através da rota de síntese via sol-gel, utilizando glicose anidra como agente polimerizador. A análise estrutural foi realizada por meio da difração de raios X (DRX), refinamento *Rietveld* e óptica através da espectroscopia fotoluminescente. Os padrões de DRX evidenciaram de maneira significativa a formação da fase cristalina desejada, estando em conformidade com o padrão teórico mais aceito na literatura. Com base nos DRX e através da equação de *Scherrer*, estima-se que todas as amostras produzidas neste estudo apresentam-se com dimensões nanométricas. Mediante o refinamento *Rietveld*, verificou-se que o desvio estequiométrico de lítio assim como a introdução do íon dopante não ocasionaram mudanças de grande relevância na formação estrutural do $LiAl_5O_8$. O estudo fotoluminescente do $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio foram realizados através dos espectros de excitação e emissão. Os espectros de excitação e emissão do $LiAl_5O_8$ puro apresentaram-se com bandas largas e de grande intensidade, todas atribuídas ao íon Fe^{3+} . A presença do ferro é atribuída a sua existência nos reagentes precursores. Os espectros de excitação do Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} se apresentam na forma de uma banda larga com alta intensidade e comprimentos de onda de maior intensidade de excitação na região do ultravioleta (240-290 nm), todas devidamente atribuídas as transições interconfiguracionais específicas de cada íon dopante, sendo para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} oriunda da transição $4f \rightarrow 5d$, e para o íon Eu^{3+} devido à transferência de carga entre o oxigênio e o európio. Já os espectros de emissão, exibiram alta intensidade de emissão nas cores azul proveniente do Ce^{3+} , vermelho devido a utilização do íon Eu^{3+} e verde oriundo do dopante Tb^{3+} . Com base, nos espectros de emissão e pelos diagramas de cromaticidade, constatou-se que a realização do desvio estequiométrico de lítio influencia quantitativamente na formação espectral, motivando uma variação nas coordenadas de cromaticidade. Isto determina a mudança na cor de emissão do material, ou seja, a variação da estequiometria de lítio proporciona de maneira significativa mudanças nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ quando dopado. Portanto, obteve-se como resultado materiais com o mesmo padrão estrutural, capazes de emitir em diferentes faixas de cores na região do azul, vermelho e verde, quando expostos a radiação ultravioleta.

Palavras-chave: $LiAl_5O_8$. Luminescência. Desvio estequiométrico de Lítio.

Abstract

The study describes the preparation, structural and optical characterization of Lithium Aluminate ($LiAl_5O_8$) pristine and doped with trivalent lanthanide ions ($Ln^{3+} = Ce^{3+}, Eu^{3+}$ or Tb^{3+}). In this study, Lithium Aluminate pure and doped were produced via sol-gel route, using glucose anhydrous as polymer agent. Structural analysis was performed using X-rays diffraction (XRD) and optical properties through photoluminescence spectroscopy. The X-ray diffraction (XRD) patterns showed significant evidence of formation of the desired crystalline phase. Based on XRD patterns and using the Scherrer equation, it is estimated that all of the samples produced have a nanosize dimensions. The results reveals stoichiometric variation of lithium and the incorporation of the dopant ion did not cause significant changes in the $LiAl_5O_8$. Photoluminescence measurement of ($LiAl_5O_8$) pristine and doped with Ce^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} , for samples with and without variation of lithium stoichiometry were performed. The Excitation and emission spectra of the $LiAl_5O_8$ pristine showed with wide and high intensity bands, all attributed to the Fe^{3+} ion. The presence of iron ions are attributed to its existence in precursor reagents. Excitation spectra of Ce^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} , have high intensity wide band and wavelengths of higher excitation intensity in the ultraviolet region (240-290 nm), all attributed the specific interconfiguration transitions of each dopant ion. Being for the ions Ce^{3+} and Tb^{3+} due to the transition $4f \rightarrow 5d$, and for the ion Eu^{3+} due to the charge transfer between Oxygen and Europium. The emission spectra, exhibited high emission intensity in the blue colors when doped with Ce^{3+} ions, red when doped with Eu^{3+} ions and green with Tb^{3+} ions. Based on the emission spectra and chromaticity diagrams, it was possible to verify that the accomplishment of the stoichiometric variation of Lithium influences quantitatively in the spectral emission, motivating a variation in the chromaticity coordinates. Therefore, it can conclude that the variation of the Lithium stoichiometry significantly changes the optical properties of the $LiAl_5O_8$ when doped Ce^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} . This is capable to emitting different color bands in the region of blue, red and green when exposed to ultraviolet radiation.

Key words: $LiAl_5O_8$. Luminescence. Lithium Stoichiometric Deviation.

Lista de Figuras

2.1	Números de publicações referente ao $LiAl_5O_8$, entre 2006 e 2016.	6
2.2	Estrutura cúbica espinel do $LiAl_5O_8$: <i>Famery et al. (ICSD: 10480)</i>	7
2.3	Estrutura da célula unitária do $LiAl_5O_8$, considerando que os sítios octaédricos serão ocupados pelos íons com maior fator de ocupação.	8
2.4	Números de publicações referente a utilização do Cério como dopante.	12
2.5	Números de publicações referente a utilização do európio como dopante.	13
2.6	Números de publicações referente a utilização do térbio como dopante.	15
2.7	Níveis de energia referente aos íons lantanídeos $3+$ [62].	19
2.8	Sistematização da ação do campo cristalino sobre o Ln^{3+} , quando introduzido em uma matriz hospedeira, ilustrando a influência potencial eletrostático, produzido por cargas ou dipolos que distorcem os orbitais do íon central: RV=Relaxação Vibracional.	20
2.9	Números de publicações referente as rotas de síntese mais utilizadas na síntese do $LiAl_5O_8$	25
2.10	Esquema ilustrativo da transição sol-gel [75].	26
2.11	Esquema de difração de raios X, segundo a lei de <i>Bragg</i>	27
2.12	Exemplo do processo de refinamento do $LiAl_5O_8$ usando o <i>software FP</i>	29
2.13	Esquema de fotoluminescência [86, 87].	31
3.1	Etapas referente ao método sol-gel e calcinação.	35
3.2	Representação das etapas na realização do refinamento <i>Rietveld</i>	38
4.1	Padrões de <i>DRX</i> obtidos neste estudo para o $LiAl_5O_8$ puro, e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio utilizando Ce^{3+} como dopante, comparando com o padrão definido por <i>Famery et al. (ICSD: 10480)</i>	42

4.2	Padrões de <i>DRX</i> obtidos neste estudo para o $LiAl_5O_8$ puro, e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio utilizando Eu^{3+} como dopante, comparando com o padrão definido por <i>Famery et al.</i> (<i>ICSD: 10480</i>).	43
4.3	Padrões de <i>DRX</i> obtidos neste estudo para o $LiAl_5O_8$ puro, e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio utilizando Tb^{3+} como dopante, comparando com o padrão definido por <i>Famery et al.</i> (<i>ICSD: 10480</i>).	44
4.4	Simetria para o íon de Al^{3+} presente na matriz $LiAl_5O_8$ (a), e para os íons Ce^{3+} (b), Eu^{3+} (c) e Tb^{3+} (d). Assim como, suas respectivas distâncias interatômicas entre os seus primeiros vizinhos (oxigênio).	45
4.5	Tamanho do cristalito, referente as amostras $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Cério, Európio ou Térbio.	49
4.6	Refinamento <i>Rietveld</i> para o $LiAl_5O_8$ puro e amostras com desvio de estequiometria de lítio e dopadas com Ce^{3+}	51
4.7	Refinamento <i>Rietveld</i> para o $LiAl_5O_8$ puro e amostras com desvio de estequiometria de lítio e dopadas com Eu^{3+}	52
4.8	Refinamento <i>Rietveld</i> para o $LiAl_5O_8$ puro e amostras com desvio de estequiometria de lítio e dopadas com Tb^{3+}	53
4.9	Volume da célula unitária para as amostras dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} puro e com desvio de estequiometria do lítio, obtidas a partir do refinamento <i>Rietveld</i>	58
4.10	Espectroscopia fotoluminescente para o $LiAl_5O_8$ puro, verificado a temperatura ambiente.	60
4.11	Coordenações poliédricas para o íon de Al^{3+} na matriz $LiAl_5O_8$ (a) e para o íon Fe^{3+} (b), em compostos óxidos. Assim como, suas respectivas distâncias entre os primeiros vizinhos.	61
4.12	Espectro de excitação para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio dopadas com Ce^{3+}	63
4.13	Largura a meia altura referente a banda de excitação, observado para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} em função da concentração de lítio. . . .	64

4.14	Comprimento de onda para o máximo de intensidade (λ_{exc}) referente as bandas de excitação observados para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} em função da concentração de lítio com desvio estequiométrica do lítio. . .	65
4.15	Espectro de emissão para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Ce^{3+}	66
4.16	Representação da introdução do íon Ce^{3+} na matriz hospedeira $LiAl_5O_8$, inserido no sítio octaédrico de $Al2$, junto ao diagrama de transições $f-d$ do Ce^{3+} devido à influência do campo cristalino do hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste estudo.	67
4.17	Diagrama entre os níveis de energia p e d , ilustrando os processos de emissão não radiativo, excitação e emissão referente $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ observado nos espectros de excitação e emissão do $LiAl_5O_8$ puro. Onde $\Delta\lambda$ representa o deslocamento Stokes.	69
4.18	Diagrama de cromaticidade obtido para o $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} de concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0; 1,2 e 1,5 Mol %.	71
4.19	Espectro de emissão normalizado do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} com concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0, 1,2 e 1,5 Mol %.	72
4.20	Espectro de excitação para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Eu^{3+} , monitorado em $\lambda_{ems} = 617 \text{ nm}$. . .	74
4.21	Comprimento de onda com maior intensidade (λ_{exc}), referente aos espectros de excitação do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} , em função da concentração de lítio.	75
4.22	Espectro de emissão para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Eu^{3+}	76
4.23	Representação da introdução do íon dopante Eu^{3+} na matriz $LiAl_5O_8$, inserido no sítio octaédrico de $Al2$, junto ao diagrama de transições $f-f$ do íon Eu^{3+} quando submetido ao campo cristalino do hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste estudo.	77
4.24	Razão entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopados com Eu^{3+}	79

4.25	Bandas de emissão referente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$, obtidas através da convolução da faixa espectral 640-750 nm pertencente aos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %.	80
4.26	Diagrama de cromaticidade, para o comprimento de onda de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %.	82
4.27	Percentual de contribuição para cada transição obtidos apartir do gráfico da normalizado da intensidade para os espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %.	82
4.28	Espectro de excitação para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Tb^{3+} .	84
4.29	Comprimento de onda com o máximo de intensidade (λ_{exc}), referente aos espectros de excitação obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} em função da concentração de lítio.	85
4.30	Espectro de emissão para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Tb^{3+} .	86
4.31	Representação da introdução do íon dopante Tb^{3+} na matriz hospedeira $LiAl_5O_8$, inserido no sítio octaédrico de Al^{2+} , junto ao diagrama de transições $f-f$ do íon Tb^{3+} quando submetido ao campo cristalino do hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste estudo.	87
4.32	Comprimento de onda com o máximo de intensidade (λ), referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4 e 3}$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ observadas nos espectros de emissão obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} em função da concentração de lítio.	89
4.33	Área integrada, referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4 e 3}$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ observadas nos espectros de emissão obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} em função da concentração de lítio.	90
4.34	Diagrama de cromaticidade obtidos através dos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0; e 1,5 Mol %.	92

4.35	Espectro de emissão normalizado do $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} com concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0, e 1,5 Mol %, e percentual de contribuição para cada transição (banda de emissão) presentes nos espectros de emissão em questão.	93
4.36	Percentual de contribuição da formação do espectro Luminescente do $LiAl_5O_8$ dopado Tb^{3+} em função da concentração de lítio, referente as <i>Regiões I e III</i>	94
5.1	Diagrama de cromaticidade obtidos através dos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , obtidos para todas as concentrações de lítio.	99

Lista de Tabelas

2.1	Valores de número de coordenação, oxidação e raio iônico para o Alumínio, Lítio e Oxigênio [47].	9
2.2	Configuração eletrônica dos íons Lantanídeos.	11
2.3	Valores de oxidação, número de coordenação e raio iônico do íon Cério [47].	12
2.4	Valores de oxidação, número de coordenação e raio iônico do íon európio [47].	14
2.5	Faixas espectrais e intensidades relativas frequentemente observados para as transições para o Eu^{3+} [60,61].	14
2.6	Faixas espectrais e intensidades relativas frequentemente observados para as transições para o Tb^{3+} [58–61].	16
2.7	Valores de oxidação, número de coordenação e raio iônico do íon térbio. . .	17
2.8	Alguns fenômenos luminescentes [63].	17
2.9	Nomeclatura de estados para diferentes valores de \vec{L} e \vec{l}	22
2.10	Diagrama para o Ce^{3+}	22
2.11	Diagrama para o Eu^{3+}	23
2.12	Diagrama para o Tb^{3+}	23
2.13	Parâmetro de qualidade de refinamento.	29
2.14	Sequência de possíveis parâmetros refináveis.	30
3.1	Descrição dos reagentes utilizados na produção do composto $LiAl_5O_8$, puro e dopados com Cério, Európio e Térbio.	34
3.2	Lista das amostras preparadas.	36
3.3	Parâmetros experimentais utilizados na medida de fotoluminescência-Excitação para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado.	39
3.4	Parâmetros experimentais utilizados na medida de fotoluminescência-Emissão para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado.	39

4.1	Fatores de qualidade de refinamento para as amostras pura e dopadas. . .	54
4.2	Percentual de quantidade de fases cristalina do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} . . .	55
4.3	Percentual de quantidade de fases cristalina do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} . . .	56
4.4	Parâmetros de rede, obtidos através do refinamento <i>Rietveld</i> para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+}, Eu^{3+} ou Tb^{3+}	57
4.5	Coeficiente de correlação Linear, obtidos através do ajuste linear das variáveis presente no gráfico (Figura 4.33).	91

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
1 Considerações iniciais e Objetivos	1
1.1 Considerações iniciais	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
2 Revisão da Literatura	5
2.1 Aluminato de Lítio ($LiAl_5O_8$)	6
2.2 Lantanídeos	9
2.2.1 Cério	11
2.2.2 Európio	13
2.2.3 Térbio	15
2.3 Luminescência dos íons Lantanídeos	17
2.3.1 Teoria do campo cristalino	19
2.3.2 Níveis de energia e configuração eletrônica para os íons Lantanídeos	20
2.3.3 Regras de seleção para as transições ópticas	23
2.4 Síntese via processo sol-gel	24

2.5	Difração de raios X	26
2.6	Refinamento de Rietveld	28
2.7	Fotoluminescência	31
3	Metodologia	33
3.1	Preparação das amostras via Sol-gel	34
3.2	Caracterização estrutural	37
3.2.1	Difração de raios X	37
3.2.2	Refinamento de Rietveld	37
3.3	Caracterização óptica	38
3.3.1	Fotoluminescência	38
4	Resultados e Discussões	40
4.1	Caracterização estrutural	41
4.1.1	Difração de Raios X	41
4.1.2	Refinamento <i>Rietveld</i>	50
4.2	Caracterização óptica	59
4.2.1	Fotoluminescência-PL	59
4.2.2	Resultados - PL: $LiAl_5O_8$ puro	60
4.2.3	Resultados - PL: $Li_xAl_5O_8$ puro e dopada com Ce^{3+}	62
4.2.4	Resultados - PL: $Li_xAl_5O_8$ puro e dopada com Eu^{3+}	73
4.2.5	Resultados - PL: $Li_xAl_5O_8$ puro e dopada com Tb^{3+}	84
5	Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	96
5.1	Conclusões	97
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	99
6	Referências Bibliográficas e Apêndices	101
6.1	Apêndices	113
6.1.1	Deconvolução realizada na faixa espectral 584 – 604 nm, contando os três subníveis da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocasionada pela degenerescência do estado 7F_1	114
6.1.2	Deconvoluções para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$	115

6.1.3	Diagrama de cromaticidade:	116
6.1.4	$LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+}	116
6.1.5	$LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+}	116
6.1.6	$LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+}	116

Capítulo 1

Considerações iniciais e Objetivos

1.1 Considerações iniciais

Estudos voltados a cerca do grupo dos Aluminatos vêm crescendo nos últimos anos devidamente ocasionada pelo grande potencial destes compostos em aplicações tecnológicas. Dentre as principais aplicações se destacam as excelentes propriedades luminescentes quando dopados, o que os tornam candidatos de grande potencialidade no uso de matrizes hospedeiras para íons de Metais de Transição (*MT*) e Lantanídeos (*Ln*) [1–13]. Segundo *Web of Science* no ano de 2016 foram mais de 23 Artigos publicados referente ao $SrAl_2O_4$, o que o torna dentre os Aluminatos o mais estudado atualmente para o uso de matrizes hospedeiras de íons *MT* e *Ln* [14–19]. Por outro lado, há poucas informações na literatura sobre $LiAl_5O_8$. Porém, constata-se que entre essas informações há relatos ressaltando a grande eficiência do $LiAl_5O_8$ como hospedeiro para íons *Ln* [8–13]. Além disso, há evidências na literatura que o desvio de estequiometria de lítio em matérias dopados com íons *Ln* apresentam mudanças significativas nas propriedades ópticas [20–23], o que torna o $LiAl_5O_8$ em relação a família dos Aluminatos como um dos mais indicados para esta finalidade.

Atualmente os compostos Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) apresentam-se como os íons emissores mais empregados no uso do processo de dopagem nos Aluminatos, sendo o Eu^{3+} o mais utilizado em relação aos outros íons pertencentes a família dos Ln^{3+} , devido apresentar diversas propriedades físicas, por exemplo, sua alta emissão na cor vermelha [2,5,7,16,17,19,36–40]. Apesar disso, vale ressaltar a necessidade de desenvolver mecanismos que apresentem boa eficiência luminescente, capazes de emitir em outras regiões espectrais, como é o caso de estudos voltados para emissão na região de cor azul. Dentre os íons Ln^{3+} , o íon Ce^{3+} possui grande destaque para essa finalidade [24]. Outra região de bastante interesse, é a luminescência na região de cor verde, para este caso considera o uso do íon Tb^{3+} como o mais indicado, devido a sua alta emissão nesta região [25].

Com a finalidade de obter compostos com alta intensidade luminescente, foram desenvolvidas diversas rotas de síntese no decorrer dos anos, sendo a reação de combustão, sol-gel e reação de estado sólido as mais citadas atualmente para a sintetização de Aluminatos [4,16,19,27]. No entanto, a rota de síntese sol-gel é a que mais vêm se destacando nos últimos anos em relação aos outros métodos tradicionais, devido apresentar os menores parâmetros de tempo e temperatura para a calcinação o que consequentemente

ocasiona um menor custo-benéfico. Como também, é possível obter como resultado finais partículas com dimensões nanométricas [4, 16, 28–30].

Sendo assim, utilizando rota de síntese sol-gel, com base nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ quando dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} e que através do desvio de estequiometria de lítio é possível obter um melhoramento na capacidade de emissão. Desta maneira, é tido como grande potencial de aplicação para esta linha de pesquisa, como sendo o desenvolvimento de diodos emissores de luz com alta eficiência luminescente produzidos de maneira simplificada e a baixo custo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo geral a produção e caracterização estrutural e óptica do Aluminato de Lítio ($LiAl_5O_8$) puro e dopado com íons Lantanídeos contendo ou não desvio de estequiometria de lítio, produzidos via rota de síntese sol-gel utilizando a Glicose anidra como agente polimerizador.

1.2.2 Objetivos específicos

- i* ∴ Produzir nanopartículas de $Li_{1\pm x}Al_5O_8$ (onde $0,5 \leq 1 \pm x \leq 1,5$ com $x = 0,1$) puro e dopados com Lantanídeos (Cério, Európio e Térbio) com desvio de estequiometria de lítio, via rota de síntese sol-gel e utilizando Glicose anidra como agente polimerizador.
- ii* ∴ Estudar a influência da introdução do dopante e desvio de estequiometria de lítio na formação estrutural do $LiAl_5O_8$, assim como estimar o tamanho do cristalito.
- iii* ∴ Analisar a influência da introdução do dopante e desvio de estequiometria de lítio nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ e propor mecanismos que expliquem tais mudanças.
- iv* ∴ Com base em fundamentos presentes na literatura propor modelos físicos que expliquem os eventos ocorridos nas propriedades observadas.

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivos estudar a luminescência do $LiAl_5O_8$ quando dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Eu^{3+} , assim como, os efeitos ocasionados pelo desvio de estequiometria de lítio nas propriedades estruturais e luminescentes do composto em questão.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos necessários na análise e interpretação dos dados obtidos no desenvolvimento do estudo. Foi realizada uma revisão bibliográfica sobre composto $LiAl_5O_8$, aspectos luminescentes dos íons lantanídeos quando inserido em matrizes, especificamente o Cério, Európio e Térbio utilizados no presente trabalho assim como as técnicas de caracterização estrutural e óptica.

2.1 Aluminato de Lítio ($LiAl_5O_8$)

Constata-se na literatura uma grande falta de conhecimento sobre os Aluminatos de lítio, principalmente sobre o $LiAl_5O_8$, o que de fato se confirma ao realizar um levantamento dos números de publicações envolvendo o $LiAl_5O_8$ nos últimos 10 anos segundo a *Web of Science*.

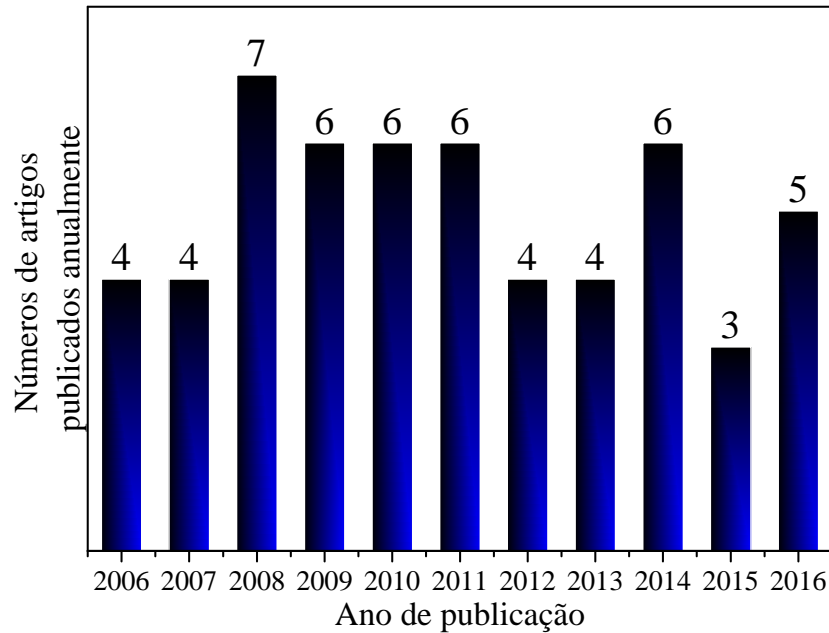


Figura 2.1: Números de publicações referente ao $LiAl_5O_8$, entre 2006 e 2016.

Observa-se na Figura 2.1 um número significativo de artigos envolvendo o estudo do $LiAl_5O_8$. Porém, poucos autores adotam o composto na fase $LiAl_5O_8$ como tema principal da pesquisa, os quais indicam a fase $LiAl_5O_8$ como sendo a formação de fase indesejada [31–35]. No entanto, alguns trabalhos indicam que o $LiAl_5O_8$ apresenta-se com diversas propriedades tanto físicas quanto químicas de grande relevância, dentre as principais se destacam a excelente estabilidade termoquímica e de irradiação, o que o torna um candidato de grande potencialidade para uso em cobertura de irradiação para reatores de fusão nuclear, matrizes cerâmicas em pilhas de combustível de carbonato fundido, bem como na produção de díodos emissores de luz com alta eficiência luminescente [33–35]. À vista disso, estudos presentes na literatura afirmam que o $LiAl_5O_8$ possui excelentes propriedades luminescentes quando dopado, em especial com íons Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) como Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} e Er^{3+} , mostrando-se uma matriz hospedeira ideal para estes íons Ln [8–13].

Segundo *Famery et al.* [44], o $LiAl_5O_8$ possui célula unitária de forma espinel cúbica, pertencente ao grupo espacial $P4_332$, com parâmetros de rede iguais à a , $b = c = 7,908 \text{ \AA}$ e $\alpha, \beta = \gamma = 90^\circ$, e segundo o trabalho proposto por *Teixeira et al.* [13] o $LiAl_5O_8$ possui valor de *band gap* igual à $8,5 \text{ eV}$.

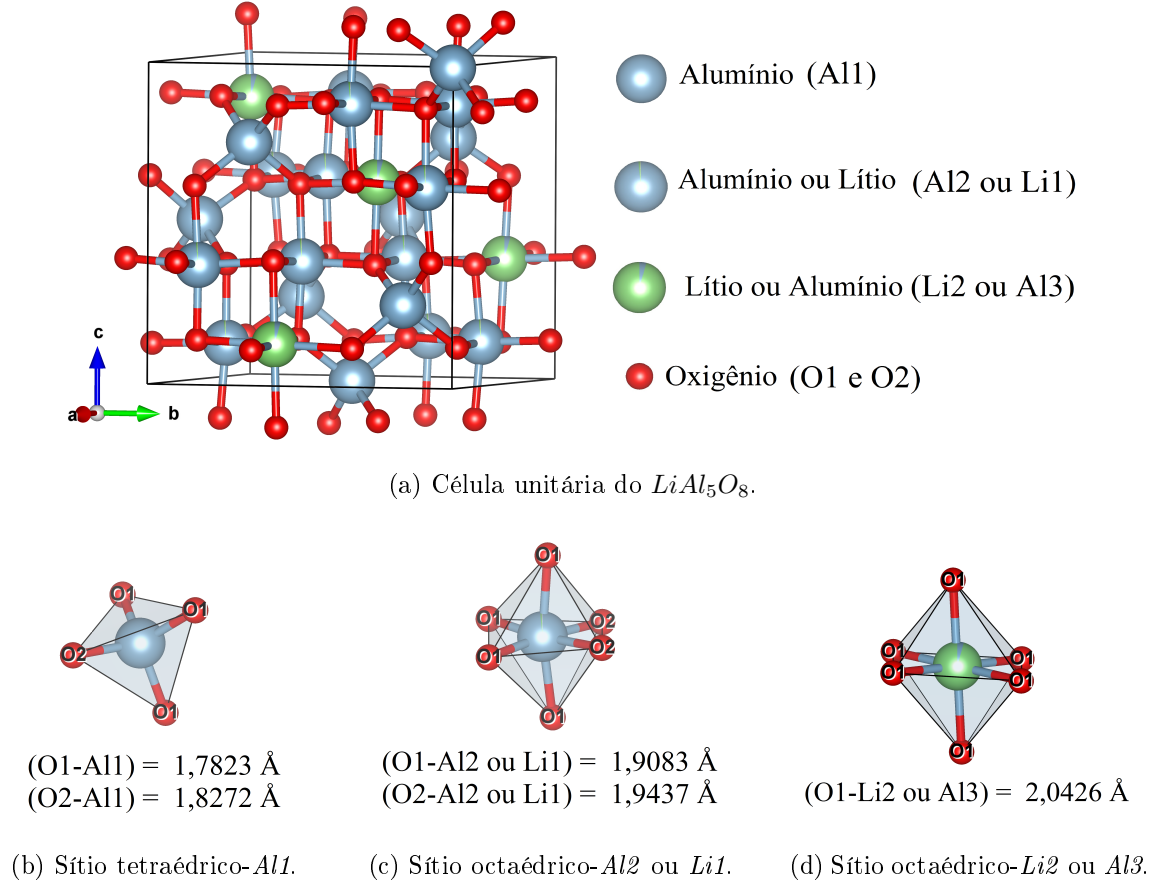


Figura 2.2: Estrutura cúbica espinel do $LiAl_5O_8$: *Famery et al.* (ICSD: 10480).

A Figura 2.2a, apresenta de maneira ilustrativa a célula unitária do $LiAl_5O_8$, contendo 7 átomos não equivalentes, onde os cátions Al^{3+} e Li^+ estão distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos. Na Figura 2.2b temos o sítio tetraédrico formado pelo íon de $Al1$ e seus primeiros vizinhos $O1$ e $O2$, com fator de ocupação igual a 100 % [44].

Por outro lado, as Figuras 2.2c-d representam os sítios octaédricos presentes na célula unitária. Nota-se, que para ambos os casos há possibilidade dos sítios octaédricos serem ocupados por um íon de Alumínio ou um íon de lítio, conforme é apresentado na Figura 2.2a. Segundo *Famery et al.* [44], isso ocorre devido os íons $Al2$ e $Li1$ terem as mesmas posições atômicas na célula unitária (Figura 2.2c) da mesma maneira ocorre entre os íons $Li2$ e $Al3$ (Figura 2.2d), tendo como diferencial para os dois casos apresentados

apenas o fator de ocupação. Desta maneira, os termos de ocupação são definidos da seguinte forma: para o primeiro caso cerca de 98,60 % da ocupação é dada pelo íon de $Al2$ enquanto 1,40 % é dada pelo íon de $Li1$, já para o segundo caso é tido cerca de 95,70 % de ocupação para o íon de $Li2$, consequentemente, 4,30 % para o íon de $Al3$. Deste modo, tais propriedades resultam em uma célula unitária contendo quatro configurações de íons não equivalentes possíveis [45].

No entanto, para que haja um melhor entendimento na formação estrutural do $LiAl_5O_8$ há a necessidade de realizar uma aproximação, tendo como suporte teórico a grande diferença entre os fatores de ocupação para os sítios octaédricos. Desta maneira, será desconsiderado a possibilidade de haver sítios que possuem os menores fatores de ocupação, sendo eles: os sítios $Li1$ e $Al3$, o que levaria apenas uma possibilidade de configuração de íons não equivalentes. Deste modo, a célula unitária passará a ser constituída apenas por cinco átomos não equivalentes [44], como é apresentado na Figura 2.3.

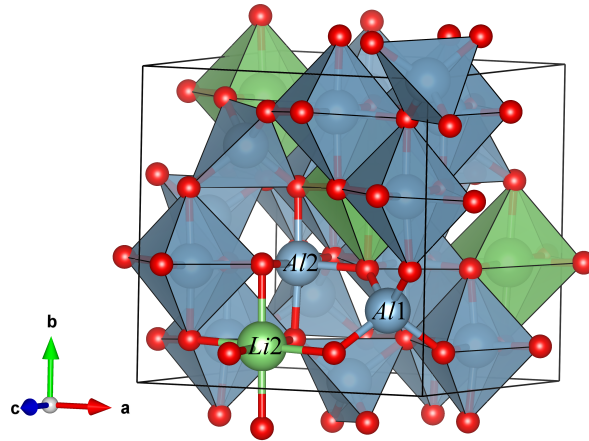


Figura 2.3: Estrutura da célula unitária do $LiAl_5O_8$, considerando que os sítios octaédricos serão ocupados pelos íons com maior fator de ocupação.

De acordo com *Famery et al.* [44], os números de coordenação para os íons de Al^{3+} , Li^+ e O^{2-} presentes na estrutura $LiAl_5O_8$ possuem valores de coordenação iguais a IV ou VI, VI e II, respectivamente.

A Tabela 2.1 apresenta informações sobre a valência e tamanho do raio iônico, referente aos íons presentes na célula unitária do $LiAl_5O_8$ [47].

Tabela 2.1: Valores de número de coordenação, oxidação e raio iônico para o Alumínio, Lítio e Oxigênio [47].

Íon	Oxidação	Número de coordenação	Raio iônico [Å]
Alumínio (Al)	3+	IV	0,390
		VI	0,535
Lítio (Li)	1+	VI	0,760
Oxigênio (O)	2-	II	1,350

2.2 Lantanídeos

No ano de 1794, na Escandinávia, o químico *Johann Gadolin* conseguiu obter o primeiro elemento *TR*. Obtendo óxido de ítrio (*Y*), o qual, foi denominado como gadolínio (*Gd*) por volta de 1800 em sua homenagem. Logo em seguida, nomes como *M.H. Klaproth* e *J.J. Berzelius* observaram o componente Céria pertencente a série dos *Ln*, derivado da Cérte. Mas somente entre os anos 1839-1843 o sueco *W. Hisinger* constatou pela primeira vez a separação dos *Ln* Cério e Lantânio em seus óxidos [54].

Atualmente os compostos Terras Raras (*TR*), contabilizam um total de 17 elementos químicos, iniciando com Ítrio (*Y*, $Z = 39$) e terminando com Lutécio (*Lu*, $Z = 71$), entre os quais se incluem, o grupo dos Lantanídeos (*Ln*), elementos com números atômicos entre $Z=57$ (lantânio-*Lu*) e $Z=71$ (lutécio-*La*) conforme a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*) [56].

A denominação Terras Raras torna-se imprópria, pelo fato de tais compostos se apresentarem em grande abundância na crosta terrestre. Sendo assim o termo “terra” concebido pelo fato de terem sido encontrados em forma de óxidos, e “raras” por serem de difícil extração, devido, em parte, às suas semelhanças químicas, o que dificulta a obtenção de reagentes relativamente puros [54].

Com o crescente desenvolvimento tecnológico, os íons (*TR*) em especial os que compreendem a série dos Lantanídeos (*Ln*) passaram a ter grande destaque no meio científico. Segundo a Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração (*DIPLAM*), os íons *Ln* possuem diversas aplicações, sendo algumas delas voltadas para produção de ímãs permanentes, composição e polimentos de vidros e lentes especiais, catalisadores de

automóveis, uso em telas planas de televisores e monitores de computadores, cristais geradores de laser entre outras [55]. Isto se dá, devido suas diversas propriedades físicas e químicas dos Ln em relação aos outros metais, dentre as mais importantes [54]:

- Apresentam reatividades maiores do que os elementos Metais de Transição.
- Apresentam-se com uma vasta gama de números de coordenação (geralmente 6-12).
- Suas propriedades espectroscópicas e magnéticas são em grande parte influenciada pelos primeiros vizinhos.
- Pequenos desdobramentos devido à influência do campo cristalino e espectros eletrônicos estreitos em comparação com os metais do bloco d .
- Possuem preferência por ligantes aniônicos com átomos doadores de alta eletronegatividade (por exemplo, O e F).
- Apresentam em grande parte número de oxidação $3+$ como sendo o mais estável termodinamicamente. No entanto, também podem ser observados com estados de oxidação $2+$ e $4+$.
- Devido ao orbital $4f$ não ser totalmente preenchido, desta maneira os Ln^{3+} não participa diretamente das ligações o que torna suas propriedades eletrônicas pouco afetadas pelo ambiente químico, sendo assim, protegidos pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ (Blindagem eletrônica). Isto se dar devido à função de distribuição de probabilidade radial dos elétrons do orbital $4f$ apresentar raio médio menor do que as distribuições das camadas $5s^2$ e $5p^6$.

Os Lantanídeos apresentam-se com configuração eletrônica genericamente expressada por $[Xe]4f^{n+x}5d^{1-x}6s^2$, na qual “x” assume 0 ou 1, com a restrição $n = Z - 57$ (Z é o número atômico), desta forma e sabendo que o número atômico dos componentes Ln aumenta gradativamente a um elétron na sua configuração eletrônica referente ao orbital $4f$ (57, 58, ..., 71), define-se a configuração eletrônica para os íons Lantanídeos [26, 54]. No entanto, os Ln^{3+} apresentam-se mais estáveis, e portanto os mais relevantes para o estudo da espectroscopia dos Lantanídeos ¹, sua configuração é definida como sendo

¹Nesta valência os íons Ln apresentam-se com pouca influência do ambiente químico, ou seja, devido as transições de caráter $f-f$, as quais apresentam emissões bem definidas na região do visível, quando expostos a radiação ultravioleta (UV)

$[Xe]4f^n$, onde assume $n=0, 1, 2, 3, \dots, 14$) [26, 54]. Desta maneira, utilizando estas condições determina configurações eletrônicas da série dos Lantanídeos, presente na Tabela 2.2

Tabela 2.2: Configuração eletrônica dos íons Lantanídeos.

Elemento	Símbolo	N^o atômico (Z)	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln^{3+})
Lantânio	La	57	$[Xe]5d^16s^2$	$[Xe]4f^0$
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$
Hólmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$
Érbio	Er	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$
Itérbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$

2.2.1 Cério

Como é observado na Figura 2.4, a qual, apresenta um breve levantamento sobre o número de publicações sobre o uso do Cério como dopante nos últimos 10 anos, conforme a *Web of Science*, verifica-se um considerável aumento nos números de publicações no decorrer dos últimos 10 anos devidamente ocasionado pela grande necessidade na obtenção de materiais que emitam na cor azul com boa eficiência luminescente, o que eleva a quantidade de pesquisas baseadas na obtenção destes materiais [54].

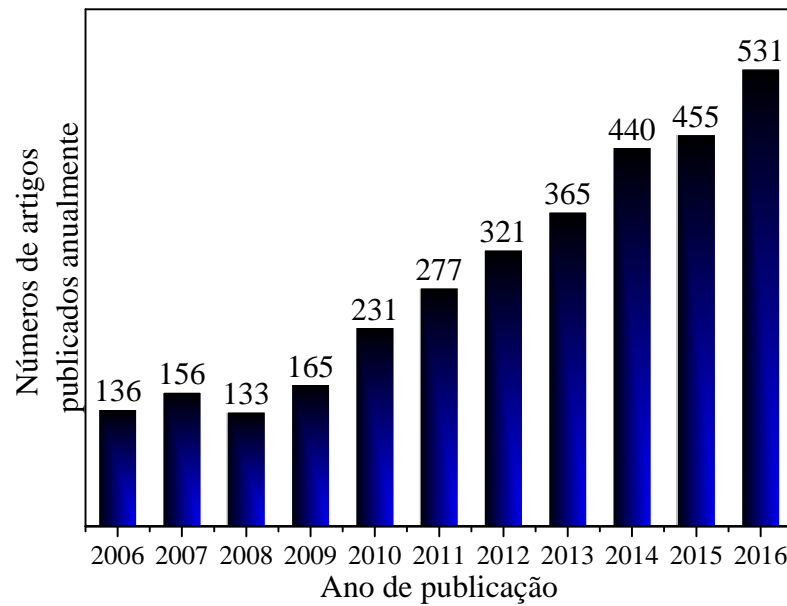


Figura 2.4: Números de publicações referente a utilização do Cério como dopante.

Informações como nomenclatura, configuração eletrônica, estado de oxidação, número de coordenação e raio iônico estão presentes nas Tabelas 2.2 e 2.3 [47].

Tabela 2.3: Valores de oxidação, número de coordenação e raio iônico do íon Cério [47].

Íon	Oxidação	Número de coordenação	Raio iônico [Å]
Cério (Ce)	3+	VI	1,010
		VII	1,070
		VIII	1,143
	4+	VI	0,870
		VIII	0,970

Devido a sua grande sensibilidade do nível $5d$ ao campo cristalino, a energia de transição dos estados $5d \rightarrow 4f$ do íon Ce^{3+} (forma mais estável) varia significativamente dependendo da matriz no qual estão inseridos, deste modo e tido um leve deslocamento no espectro de emissão, o que o torna capaz de emitir na faixa do violeta – azul [57]. Os estados fundamentais e excitados do composto Ce^{3+} são $4f^1$ e $5d^1$ respectivamente. Possui estado fundamental 2F_J desdobrado em dois subníveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, separados por 2000 cm^{-1} devido ao acoplamento *spin*-órbita, ver Figura 2.7. Já a configuração $5d^1$, desdobrada em até cinco componentes, dependo da influência do campo cristalino ao qual

o íon Ce^{3+} e submetido. As transições interconfiguracionais são permitidas pelas regras de seleção de *Laporte* e apresentam espectros de emissão com bandas largas compreendidas no ultravioleta, possui tempo de decaimento da luminescência na ordem de dezenas de nanosegundos, ou seja, baixo tempo de emissão [57].

2.2.2 Európio

Em 1890 *Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran* de maneira acidental, observou pela primeira vez o composto Európio, ao analisar o concentrado de Gadolínio e Samário notou que as linhas espectrais não pertenciam aos compostos analisados e sim de um outro componente. No entanto, apenas em 1901 foi separado com razoável pureza pelo químico francês *Eugène-Anatole Demarçay* [54].

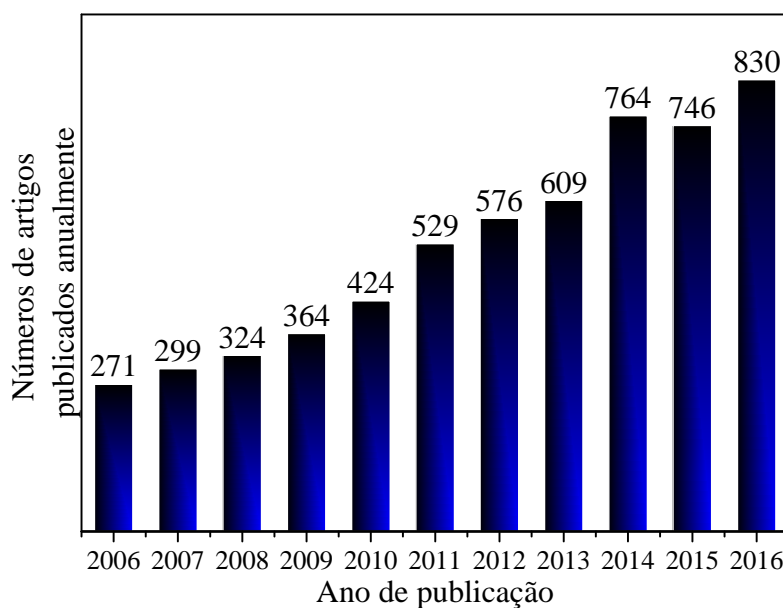


Figura 2.5: Números de publicações referente a utilização do európio como dopante.

A Figura 2.5 apresenta o levantamento referente ao número de publicações do composto európio nos últimos 10 anos segundo à *Web of Science*, observa-se que o uso do európio como dopante se apresenta em maior quantidade quando comparado ao Cério e Térbio, justifica-se pelo fato do európio na valência $3+$ (forma mais estável) apresenta alta eficiência luminescente no vermelho [2, 5, 7, 16, 17, 19, 36–40].

Informações sobre configuração eletrônica, número de coordenação, valência e tamanho raio iônico do íon Lantanídeo európio estão presentes nas Tabelas 2.2 e 2.4 [47].

Tabela 2.4: Valores de oxidação, número de coordenação e raio iônico do íon európio [47].

Íon	Oxidação	Número de coordenação	Raio iônico [Å]
Európio (Eu)	2+	IV	1,170
		VII	1,200
		VIII	1,250
	3+	VI	0,947
		VII	1,010
		VIII	1,066

Tabela 2.5: Faixas espectrais e intensidades relativas frequentemente observados para as transições para o Eu^{3+} [60,61].

Transição	Dipolo*	Faixa [nm]	I*	Observações
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	577 á 581	pi	Transição não-degenerada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585 á 600	i	Intensidade amplamente independente do ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610 á 625	i \leftrightarrow mi	Transição hipersensível
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640 á 655	pi	Transição proibida, normalmente muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680 á 710	m	Transição sensível ao ambiente do íon Eu^{3+}
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740 á 770	pi	Transição proibida, raramente observada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810 a 840	pi	Transição raramente registrada

*Caráter dipolar predominante: DE = dipolo elétrico; DM = dipolo magnético.

*Intensidade relativa: pi = pouco intensa, m = média, i = intensa e mi = muito intensa.

As emissões típicas do íon Eu^{3+} quando influenciado pelo campo cristalino, apresentam-se na forma de bandas estreitas, tendo como principais transições aquelas

entre os níveis 5D_0 e $^7F_{0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ e } 6}$ (Tabela 2.5), como é visto na Figura 2.7.

2.2.3 Térbio

Descoberto pelo químico sueco *Carl Gustaf Mosander* em 1843 e isolado há relativamente pouco tempo, no entanto, segundo a *Web of Science* estudos envolvendo o uso do térbio como dopante vem crescendo de maneira significativa nos últimos 10 anos, devidamente ocasionado pelo grande potencial do íon Tb^{3+} quando introduzido em uma matriz hospedeira emitir intensamente na faixa do verde o que proporciona uma gama de aplicações [25, 49, 50, 58, 105].

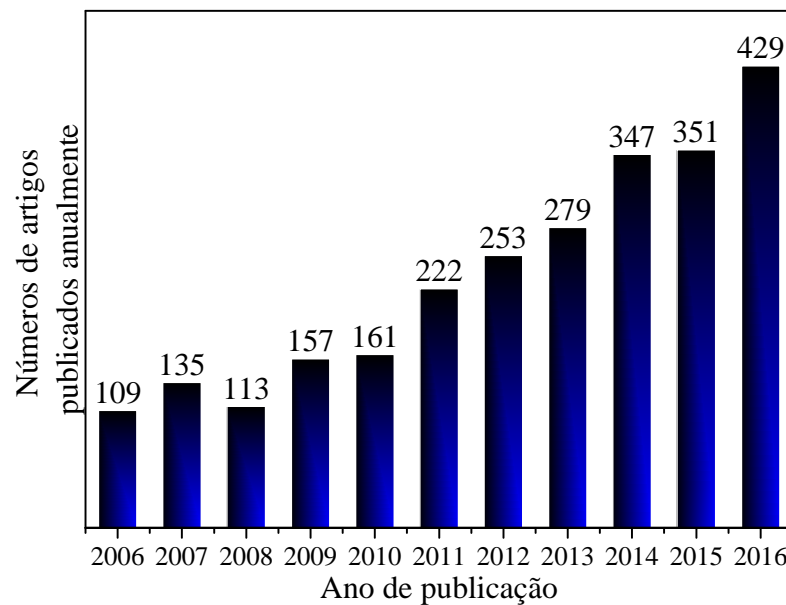


Figura 2.6: Números de publicações referente a utilização do térbio como dopante.

Os fenômenos espectroscópicos observados para o íon Tb^{3+} (forma mais estável) quando influenciado pelo campo cristalino, se dá através de emissões na forma de bandas estreitas em regiões na faixa espectral bem definidas (450-680 nm), tendo como principais transições aquelas entre os níveis 5D_4 e $^7F_{6, 5, 4, 3, 2, 1 \text{ e } 0}$, como é visto na Figura 2.7. Dentre as transições observadas para o íon Tb^{3+} à $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ é a mais intensa pelo fato de ser considerada hipersensível ao ambiente químico. A Tabela 2.6 apresenta de maneira detalhada, informações sobre as transições observadas para Tb^{3+} consideradas importantes [54].

Tabela 2.6: Faixas espectrais e intensidades relativas frequentemente observados para as transições para o Tb^{3+} [58–61].

Transição	Faixa [nm]	Dipolo*	I *	Observações
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	DE	480 á 505	m \leftrightarrow i	Transição sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	DE	535 á 555	i \leftrightarrow mi	Transição hipersensível utilizada, como sonda espectroscópica
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	DE	580 á 600	m \leftrightarrow i	Transição sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	DE	615 a 625	m	Esta transição apresenta forte atividade óptica
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	DE	640 á 655	m	Transição sensível ao ambiente químico do íon Tb^{3+}
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	DE	660 á 670	pi	Transição sempre fraca
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	DE	675 á 680	pi	Transição sempre fraca
$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	DE	438	pi	——
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	DE	418	pi	——

*Caráter dipolar predominante: DE = dipolo elétrico; DM = dipolo magnético.

*Intensidade relativa: pi = pouco intensa, m = média, i = intensa e mi = muito intensa.

Informações importantes como nomenclatura, número atômico, distribuição eletrônica, possíveis estados de valência e seus respectivos valores de raio iônico estão presentes nas Tabelas 2.2 e 2.7 [47].

Tabela 2.7: Valores de oxidação, número de coordenação e raio iônico do íon térbio.

Íon	Oxidação	Número de coordenação	Raio iônico [Å]
Térbio (Tb)	3+	VI	0,923
		VII	0,980
		VIII	1,040
	4+	VI	0,76
		VII	0,88

2.3 Luminescência dos íons Lantanídeos

De acordo a *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*, o fenômeno estabelecido como Luminescência é definido como a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em estado excitado. Existem vários processos que podem ocasionar a Luminescência, tais processos se diferenciam conforme o método de excitação utilizado, alguns exemplos de fenômenos luminescentes e seus respectivos métodos de excitação estão presentes na a Tabela 2.8 [63].

Tabela 2.8: Alguns fenômenos luminescentes [63].

Fenômeno	Modo de Excitação
Fotoluminescência	Absorção de fótons
Radioluminescência	Radiações nucleares, raios γ , partícula β , raios X
Quimiluminescência	Reação química

Dentre estes processos a Fotoluminescência apresenta-se como um dos métodos mais utilizados na verificação de propriedades luminescentes em sólidos, observadas devido ao mesmo processo de excitação. A Florescência e Fosforescência são formas oriundas do processo fotoluminescente. No entanto, apresentam definições distintas devido a apresentarem processos de decaimentos diferentes. O fenômeno de fosforescência se dar através da perda de energia por emissão espontânea de radiação quando um luminóforo retorna de um estado excitado para outro estado (muitas vezes o estado fundamental) com mesma multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$), possui tempo de vida da ordem de $\tau = 10^{-10}$

até $\tau = 10^{-7}$ s. Já o fenômeno da fosforescência ocorre da mesma forma, no entanto ocorre entre espécies de diferentes multiplicidades de *spin* ($\Delta S \neq 0$). Por outro lado, a fosforescência apresenta um maior tempo de vida τ na ordem de $\tau = 10^{-6}$ a 1 s [64].

Atualmente é observado um grande interesse científicos voltados para as propriedades fotoluminescente de materiais contendo íons Lantanídeos (Ln) como dopante [1, 3–7, 14, 15, 19, 25]. Conceitualmente a luminescência dos íons Ln se dá através de transições $4f \rightarrow 4f$ ou $5d \rightarrow 4f$ (intra e interconfiguracionais, respectivamente).

As transições $4f \rightarrow 4f$, ou seja, as transições intraconfiguracionais, são proibidas pelas regras de seleção em especial a regra de *Laporte*, a qual, afirma que transições entre estados de mesma paridade são consideradas proibida, entretanto, quando o íon Ln sofre influência do campo cristalino² produzido pela matriz hospedeira, ocorre uma quebra de simetria e esta regra passa a ser relaxada ocorrendo a emissão característica do dopante. Uma outra característica apresentada pelos íons Ln , trata-se da blindagem da camada mais externa ($4f$), o que torna as propriedades eletrônicas Ln insensível ao ambiente químico qual estará introduzido, fazendo com que, independente do hospedeiro, os Ln apresentem emissões na forma de bandas estreitas e faixas (Região) espectral bem definidas. Já as transições $5d \rightarrow 4f$, ou seja, as transições interconfiguracionais, são permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas, o que torna para este caso emissões com bandas largas e intensas, devido à influência do campo cristalino sobre os orbitais $5d$ [57]. De maneira ilustrativa a Figura 2.7 apresenta o diagrama de níveis de energia assim como as transições eletrônicas para cada íon Ln .

²Será abordado de maneira mais específica no subtópico 2.3.1.

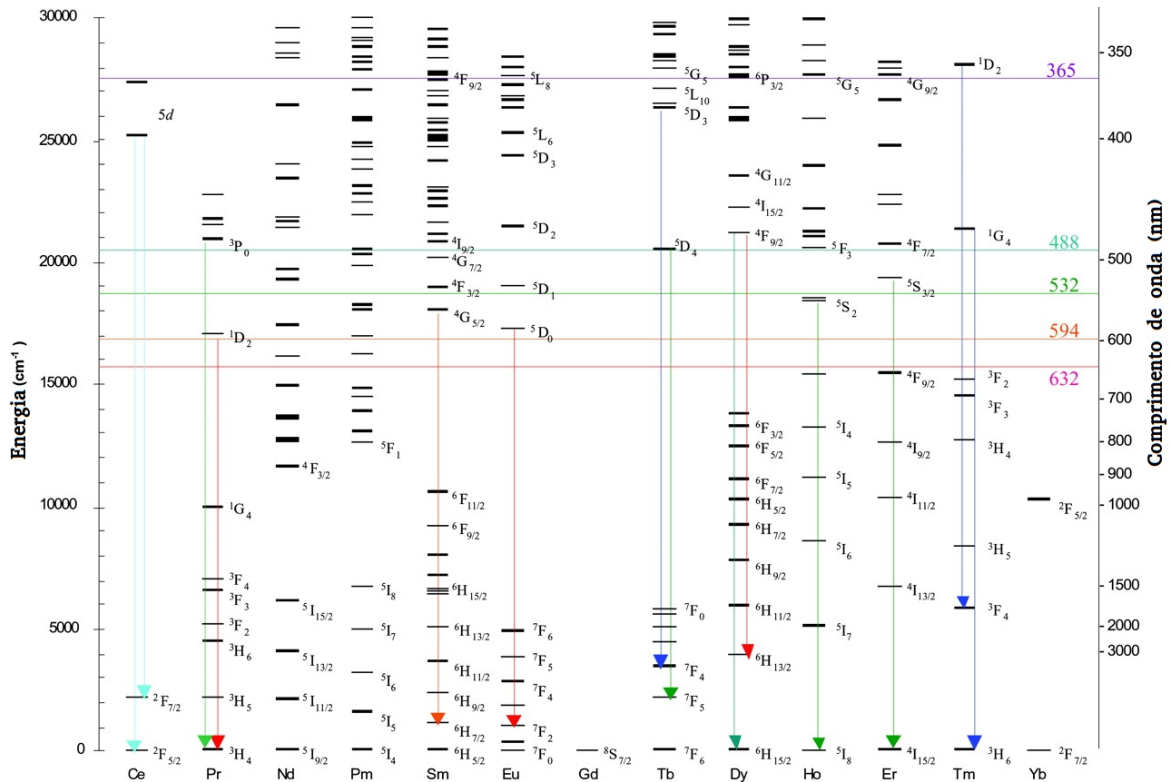


Figura 2.7: Níveis de energia referente aos íons lantanídeos $3+$ [62].

Em síntese o fenômeno da luminescência para os complexos de íons lantanídeos ocorre através de conversão de energia através de seus ligantes que atuam como antenas, absorvendo a energia na região UV e transferindo essa energia para o íon central (Ln), com uma eficiência bastante significativa [54] e [65,66].

2.3.1 Teoria do campo cristalino

A teoria do campo cristalino, desenvolvida por *Bethe* e *Van Vleck* em 1929, através do estudo dos efeitos ocasionados por íons que circundam um específico íon em uma rede cristalina, ignorando completamente a existência de ligações químicas. Na sua explicação supôs que os íons eram esferas indeformáveis e fixas. Com suas interações unicamente devidas ao potencial eletrostático, produzido por cargas ou dipolos que distorcem os orbitais do íon central. As cargas ou dipolos são colocados nas posições dos átomos nas vizinhanças do íon central [67,68,99].

Considerando um sistema em que um íon Ln^{3+} seja introduzido em uma matriz hospedeira, na qual, o íon passa a ocupar uma posição simétrica em relação aos seus primeiros vizinhos passando a possuir uma vizinhança constituída pelos íons provenientes

do hospedeiro, conforme é visto na Figura 2.8 [67,68].

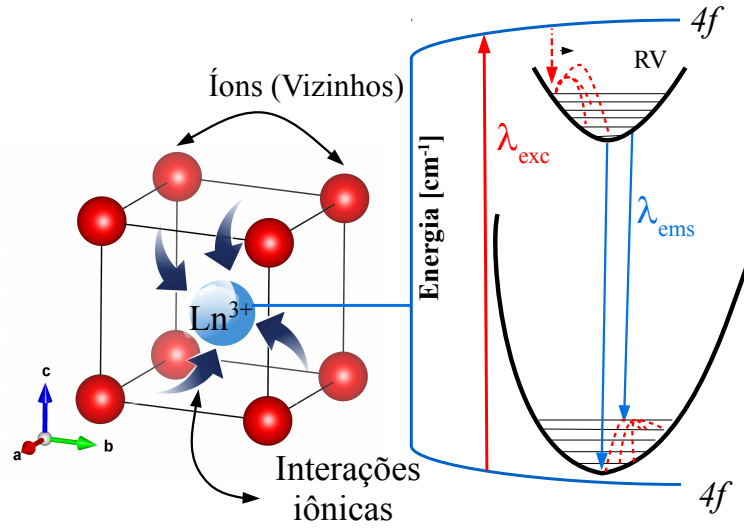


Figura 2.8: Sistematização da ação do campo cristalino sobre o Ln^{3+} , quando introduzido em uma matriz hospedeira, ilustrando a influência potencial eletrostático, produzido por cargas ou dipolos que distorcem os orbitais do íon central: RV=Relaxação Vibracional.

Esta vizinhança pode levar uma quebra de simetria do íon Ln^{3+} decorrente de interações iônicas, ou seja, os íons ao redor do Ln^{3+} passam a produzir termos perturbativos devido ao potencial eletrostático produzido pelo íons vizinhos ocasionando o desdobramento do orbital f em subníveis *Stark* ($^{2S+1}L_J$), fazendo com que transições consideradas proibidas por regra de seleção passem a ser observadas [67,68].

2.3.2 Níveis de energia e configuração eletrônica para os íons Lantanídeos

Quando se trata de átomos multieletrônicos as informações obtidas através da distribuição eletrônica não é capaz de descrever de maneira eficiente os níveis de energia e a configuração eletrônica. No caso dos íons Lantanídeos os níveis de energia são justificados pelo acoplamento *Russell-Saunders* (LS) e spin-órbita (jj).

Na espectroscopia, os níveis de energia são representados pela notação $^{2S+1}L_J$, apresentada por *Russell Saunders*, onde $(2S + 1)$ representa o termo de multiplicidade sendo que \vec{L} indica o momento angular orbital total, \vec{S} representa momento angular spin

total e \vec{J} o momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, sendo que \vec{J} pode assumir valores de $(\vec{L} + \vec{S})$, $(\vec{L} + \vec{S}) - 1, \dots, (\vec{L} - \vec{S})$. Com isso foi possível expressar as configurações eletrônicas com boa exatidão, levando em consideração as subcamadas cheias ou semi-preenchidas assim como o número de elétrons de cada subcamada [99].

Os valores \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} são obtidos pelas somas de vetores de cada elétron i , com momento angular orbital l_i e de spin s_i , sendo os momentos angulares somados de modo vetorial, onde $j_i = l_i + s_i$, logo.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad e \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad (2.1)$$

Já as configurações eletrônicas são descritas pela expressão nl^m , sendo o m o número de elétrons opticamente ativos, l é o número quântico do momento angular orbital e n é o número quântico principal (expressa o nível de energia do elétron no átomo), sendo que os elétrons são distribuídos no subnível l de modo a ocupar preferencialmente orbitais desocupados e com os seus spins paralelos.

Usando as regras é possível obter os diferentes níveis correspondendo à configuração fundamental, para átomos multieletrônicos, nas quais, são descritas de maneira formal por de três regras, sendo elas:

- 1ª regra - Dentre os diversos termos espectroscópicos obtidos através de uma dada configuração eletrônica, aquele com o mais alto \vec{S} e, portanto, mais alto $(2S + 1)$ (multiplicidade) corresponde a mais baixa energia. (Esta regra é geralmente conhecida como a “regra de multiplicidade máxima”).
- 2ª regra - Para uma dada configuração, se dois ou mais termos têm o mesmo \vec{S} , aquele com o maior \vec{L} , terá a energia mais baixa.
- 3ª regra - Para um determinado valor de \vec{L} e de \vec{S} , o nível com o menor valor de \vec{J} é o mais estável se a subcamada estiver com menos da metade preenchida e o nível com o mais elevado valor de \vec{J} é o mais estável se a subcamada estiver com mais da metade preenchida.

Utilizando os conceitos apresentados e levando em consideração as nomenclaturas estabelecidas para a espectroscopia, nas quais os termos \vec{L} e \vec{l} assumem os termos conforme posto na Tabela 2.9. Será realizado a distribuição eletrônica e a representação

para os estados fundamentais para os íons Cério, Európio e Térbio todos para o estado de valência $3+$, considerado o mais estável termodinamicamente [99, 100].

Tabela 2.9: Nomeclatura de estados para diferentes valores de \vec{L} e \vec{l} .

Valores	0	1	2	3	4	5	6
\vec{L}	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
\vec{l}	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>

O átomo de Cério possui 58 elétrons, no entanto para o estado de oxidação $3+$ sua configuração eletrônica é definida $[Xe]4f^1$ (55 elétrons), logo $l = f = 3$, consequentemente o valor de número de orbital por subnível é dado por $(2l + 1)$, tendo um total de sete orbitais, acoplando um máximo de 14 elétrons (de modo a não violar o princípio de Exclusão de *Pauli*), logo, a configuração do íon Cério é dada pelo diagrama abaixo [99, 100]:

Tabela 2.10: Diagrama para o Ce^{3+} .

l_i	3	2	1	0	-1	-2	-3
s_i	\uparrow						

Sendo $s_i = \uparrow = \frac{1}{2}$, $\downarrow = -\frac{1}{2}$.

Pela equação 2.1, temos:

$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \mapsto \vec{L} = 3 * 1 + 2 * 0 + 1 * 0 + 0 * 0 - 1 * 0 - 2 * 0 - 3 * 0 = 3$, pela Tabela 2.9, $3 = F$.

$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \mapsto S = \frac{1}{2} * 1 + 0 * 1 + 0 * 1 + 0 * 1 + 0 * 1 + 0 * 1 + 0 * 1 = \frac{1}{2}$, temos que a multiplicidade é dada sendo como $(2S + 1) = 2$

Pela 3ª regra de *Hund*, temos $\vec{J} = |\vec{L} - \vec{S}| = \frac{7}{2}$. Logo com os valores de \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} conhecidos, utilizando a notação proposta por *Russell Saunders* podemos obter o nível fundamental para o íon Ce^{3+} , sendo $^2F_{7/2}$.

Para o íon európio na valência $3+$, temos $[Xe]4f^6$ (60 elétrons) logo:

Tabela 2.11: Diagrama para o Eu^{3+} .

l_i	3	2	1	0	-1	-2	-3
s_i	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	

Usando os mesmos procedimentos apresentado para o íon de Ce^{3+} , temos:

$$L = 3 * 1 + 2 * 1 + 1 * 1 + 0 * 1 - 1 * 1 - 2 * 1 - 3 * 0 = 3, \text{ pela Tabela 2.9, } 3 = F.$$

$S = \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + 0 * 1 = 3$, temos que a multiplicidade É dada sendo como $(2S + 1) = 7$.

Logo temos $\vec{J} = |\vec{L} - \vec{S}| = 0$, sendo assim o nível com menor energia 7F_0 para o íon Eu^{3+} .

Para o íon Tb^{3+} , temos sua configuração eletrônica $[Xe]4f^8$ (62 elétrons), logo:

Tabela 2.12: Diagrama para o Tb^{3+} .

l_i	3	2	1	0	-1	-2	-3
s_i	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow

$$L = 3 * 2 + 2 * 1 + 1 * 1 + 0 * 1 - 1 * 1 - 2 * 1 - 3 * 1 = 3, \text{ pela Tabela 2.9, } 3 = F.$$

$S = (\frac{1}{2} * 1) + (-\frac{1}{2} * 1) + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 = 3$, temos que a multiplicidade e dada sendo como $(2S + 1) = 7$.

No entanto como temos mais da metade dos orbitais preenchidos, pela 3 condição proposta por *Hund*, na qual $\vec{J} = |\vec{L} + \vec{S}| = 6$, logo o nível menos energético para o Tb^{3+} e dado 7F_6 .

A Tabela 2.2 apresenta as configurações eletrônicas referente aos Lantanídios. Já a Figura 2.7 apresenta além dos estados fundamentais os estados excitados para todos os íons Lantanídeos [99, 100].

2.3.3 Regras de seleção para as transições ópticas

As regras de seleção abordam conceitualmente as transições ópticas, nas quais, definem a possibilidade destas transições ocorrerem ou não. Desta maneira, tais conceitos partem da estrutura dos estados eletrônicos e seus respectivos número quântico orbital dos elétrons (l), spin ou pelo orbital do íon quando introduzido em um hospedeiro (estrutura cristalina). No entanto, algumas das regras de seleção propostas para a espectroscopia

passam a ser relaxada devido à influência do campo cristalino, dentre as mais importantes, temos [46, 54]

- i -Regra de Laporte ou Regra de seleção de paridade:.* Indicam que transições entre orbitais de mesma paridade são proibidas, já quando ocorrem em orbitais de paridades opostas são permitidas. Porém, esta regra de seleção pode ser relaxada em consequência da influência do campo cristalino. Como é o caso da família dos Lantanídeos, os Ln^{3+} quando introduzidos em matrizes hospedeiras apresentam transições ópticas de caráter proibido por esta regra ($4f \rightarrow 4f$), ou seja, estas transições ocorrem no mesmo orbital f , desta forma apresentam-se com paridades iguais, no entanto passam a ser observáveis devido a perturbação ocasionada pelo campo cristalino.
- ii -Regra de seleção por multiplicidade de spin:.* Está regra afirma que transições com mesma multiplicidade de *spin* ($\Delta S = 0$) são permitidas, já aquelas com multiplicidades diferentes ($\Delta S \neq 0$) são proibidas. Na espectroscopia as transições proibidas por esta regra podem ocorrer, entretanto elas são de baixa intensidade, gerando fracas linhas nos espectros luminescentes (baixo tempo de vida).
- iii -Regra de seleção do número de elétrons envolvidos na transição (configuração eletrônica:.* As transições envolvendo apenas um elétron são permitidas, já as transições envolvendo mais de um elétron são proibidas. Na espectroscopia a transição permitida por esta regra apresenta-se na forma de uma banda larga e com alta intensidade de emissão, por outro lado as transições que violam esta regra apresentam bandas de baixa intensidade e estreitas nos espectros luminescentes.

2.4 Síntese via processo sol-gel

A rota de síntese foi apresentada pela primeira vez em 1845, quando *Jacques-Joseph Ebelmen* produziu o primeiro alcóxido metálico obtido a partir de tetracloreto de silício ($SiCl_4$) e álcool que se tornava denso e transparente, quando exposto a atmosfera ambiente [73–75]. No entanto, apenas em 1930 a rota sol-gel passou a ser utilizada na produção de filmes finos por *Geffcken*, sendo difundida em escala indústria na mesma década pela *Schott Glass* na deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Atualmente trata de uma das rotas de síntese mais utilizada devido a sua versatilidade, fácil manipu-

lação, boa homogeneidade dos precursores e baixas temperaturas de síntese. Entretanto apresenta algumas desvantagens como alto valor dos reagentes e altamente nocivos ao meio ambiente [73–75].

Ao realizar uma busca na literatura, verifica-se que as rotas de síntese mais utilizadas para a síntese do $LiAl_5O_8$ são as técnicas de reação de combustão, sol-gel e reação de estado sólido. A rota via sol-gel é a mais citada segundo a *Web of Science* conforme é posto na Figura 2.9, na qual, indica a quantidade de artigos publicados envolvendo o tema.

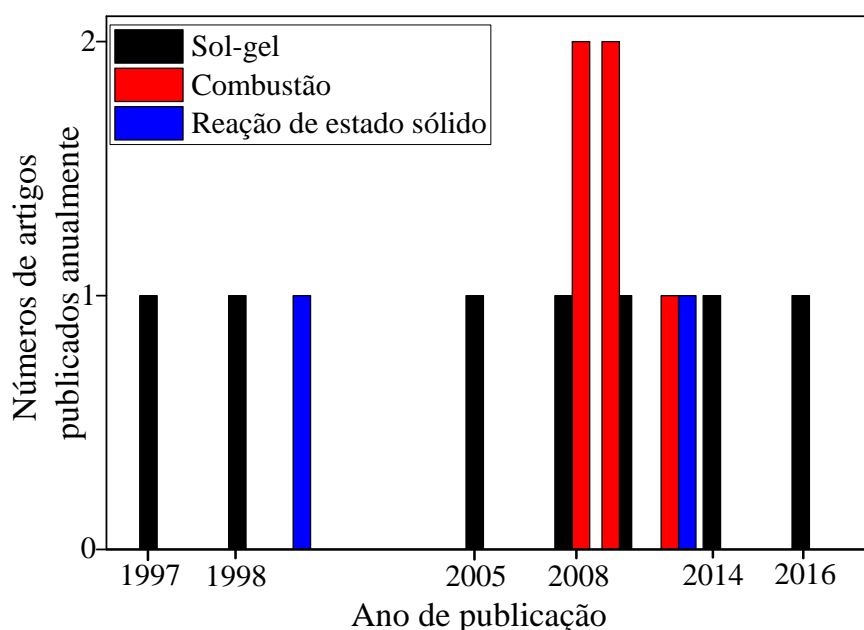


Figura 2.9: Números de publicações referente as rotas de síntese mais utilizadas na síntese do $LiAl_5O_8$.

Quimicamente o processo ocorre através de reações de polimerização inorgânica cujos precursores geralmente são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Podendo ser dividido em duas etapas sol e gel, como é visto na Figura 2.10 [73–75].

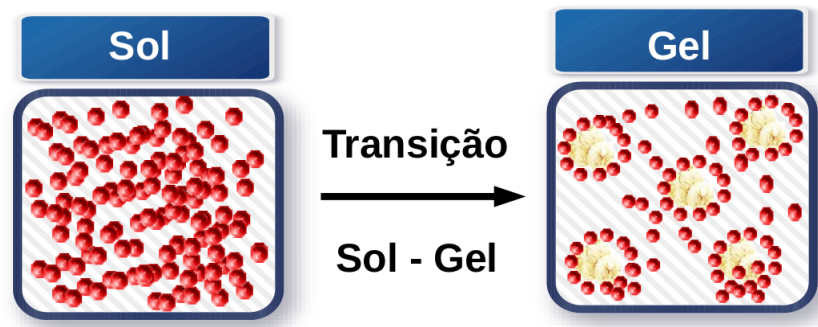


Figura 2.10: Esquema ilustrativo da transição sol-gel [75].

A primeira etapa seria a formação do sol, ou solução coloidal (partículas entre 1 e 1000 nm) em que as partículas estão estáveis em um meio aquoso. Na etapa seguinte ocorre uma transição do sol \rightarrow gel, havendo uma redução da parte líquida, através da evaporação, fazendo com que as partículas coloidais se agreguem formando uma rede sólida tridimensional e rígida de cadeias poliméricas [73–76].

2.5 Difração de raios X

No final do século XIX, os raios X foram detectados pela primeira vez pelo físico alemão *Wilhelm Conrad Röntgen*, e desde então é utilizado em diversas aplicações [77, 78]. Desta forma, *Max Von Laue* demonstrou que era possível investigar a estrutura de materiais usando este tipo de radiação. O que de fato era possível, devido às dimensões entre as distâncias interatômicas de um cristal e o comprimento de onda proveniente dos raios X terem a mesma ordem de grandeza (10^{-10} m), estas condições fazem com que os planos cristalinos que constituem o cristal difratem a radiação incidente (raios X).

Partindo desses princípios os físicos *W.H. Bragg* e *W.L. Bragg* em 1912 apresentaram resultados experimentalmente do composto *NaCl* e formularam uma equação capaz de determinar os ângulos em que as intensidades máximas de difração seriam encontradas “*Lei de Bragg*”, dada pela equação abaixo [77].

$$n\lambda = 2d.\sin\theta \quad (2.2)$$

Sendo:

n : Números de planos cristalinos;

λ : Comprimento de onda da radiação incidente;

d : Distância interplanar da estrutura cristalina;

$\sin\theta$: Ângulo de incidência dos raios X;

A Figura 2.11 apresenta o processo de difração de raios X por um material cristalino, matematicamente expressada pela equação 2.2.

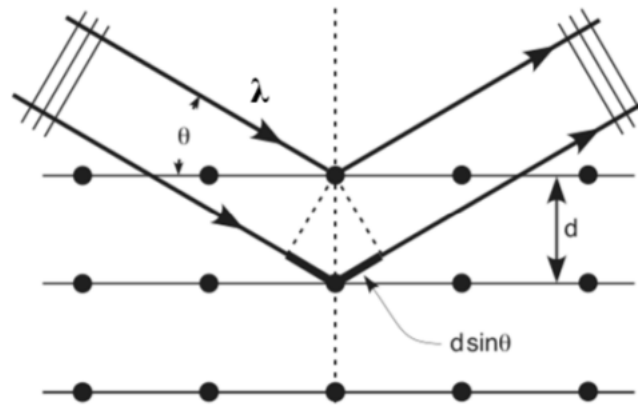


Figura 2.11: Esquema de difração de raios X, segundo a lei de *Bragg*.

Observa-se que quando ocorre a incidência da radiação nos planos cristalográficos a radiação é espalhada. Quando o espalhamento ocorre de forma coerente e com interferências construtivas, a formação do padrão característico da estrutura cristalina que forma o material [77, 78].

Através da técnica de Difração de Raios X, é possível estimar o tamanho de cristalito partindo da definição de *Scherrer* [77], na qual, utiliza informações dos padrões de difração.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.3)$$

Onde:

t : Estimativa para o tamanho de cristalito;

k : constante que depende da forma das partículas;

θ : Ângulo de difração;

β : Largura na metade da altura do pico de difração.

No entanto é necessário realizar a correção instrumental (β) [77–79].

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2.4)$$

Onde:

β_{exp} : Valor experimental;

β_{inst} : Valor instrumental.

Utilizando a equação:

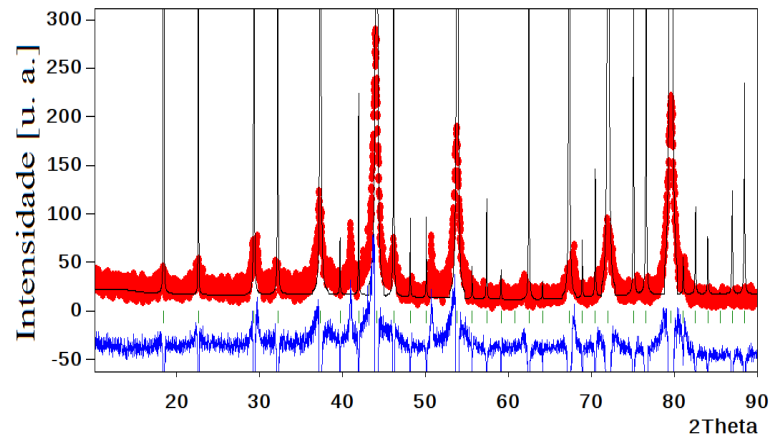
$$\beta_{inst} = \sqrt{\mathbf{u}\tan\theta^2 + \mathbf{v}\tan\theta + \mathbf{w}} \quad (2.5)$$

Os parâmetros \mathbf{u} , \mathbf{v} e \mathbf{w} , determinam os valores de largura a meia altura do material padrão usado para determinar a largura instrumental do equipamento de difração de raios X.

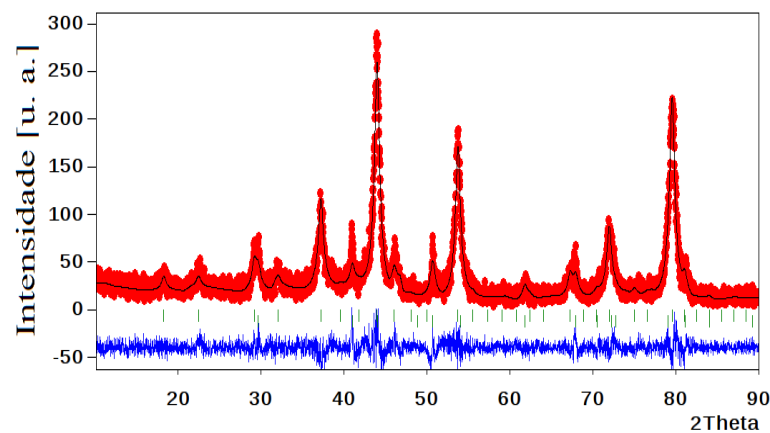
2.6 Refinamento de Rietveld

O método *Rietveld* foi desenvolvido entre os anos 1961 e 1964 por *Hugo M. Rietveld* quando estudante de doutorado da *University of Western Austrália*. Este método é considerado amplamente usado para caracterização estrutural de compostos cristalinos. Atualmente é considerado o método mais eficaz para realização do refinamento, tendo inúmeros programas computacionais dedicados à implementação desse método de refinamento estrutural. O Programa *FullProf* (*FP*) atualmente é um dos *software* mais completos, no entanto, as dificuldades na interpretação teórica do Método *Rietveld*, assim como na interface com o usuário, tanto em nível da própria utilização como em relação à compreensão de seu manual ou guia de referência, dificultam a utilização deste método [83,84].

O Programa *FP* utiliza padrões gerados por difração de nêutron ou raios X, coletados com passo de contagem constante em 2θ . Tem como objetivo ajustar a curva experimental com a curva teórica, obtendo informações estrutural do composto analisado [83,84]. A Figura 2.12-a ilustra a interface do *software* para o início do refinamento. Seguindo uma sequência de parâmetros refináveis, temos como resultado o gráfico presente na Figura 2.12-b, onde a curva em vermelho representa os valores obtidos experimentalmente, a linha preta representa a curva teórica e a linha em azul representa a subtração das curvas experimental e teórica.



(a) Antes do ajuste dos parâmetros refináveis.



(b) Depois do ajuste dos parâmetros refináveis.

Figura 2.12: Exemplo do processo de refinamento do $LiAl_5O_8$ usando o *software FP*.

Outros parâmetros de grande importância são os de qualidade de refinamento, utilizados para avaliar o refinamento realizado. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados [83,84].

Tabela 2.13: Parâmetro de qualidade de refinamento.

Parâmetro	Nome
χ^2	Fator de qualidade de <i>fitting</i>
R_B	Fator de Bragg
R_F	Fator cristalográfico

Há um procedimento ou estratégia bastante utilizado na obtenção de parâmetros e ajustes de boa qualidade, porém, devido as condições do padrão *DRX* analisado pode-se

constatar algumas divergências deste método. Desta maneira, a Tabela 2.14 apresenta uma possível ordem lógica de parâmetros refináveis [83, 84].

Tabela 2.14: Sequência de possíveis parâmetros refináveis.

Ordem	Parâmetro	Passo
1	Fator de escala (Scale)	1
2	Zero – shift (Zero)	2
3	Background y_o^{BKG}	3
4	Background y_1^{BKG} Background y_5^{BKG}	4
5	Parâmetros de rede	5
6	η_0 (Shape1)	6
7	χ	6
8	Largura de linha W1	7
9	Largura de linha U1	8
10	Largura de linha V1	8
11	Largura de linha W2	9
12	Largura de linha U2	9
13	Largura de linha V2	9
14	Parâmetro de assimetria Asy1	10
15	Parâmetro de assimetria Asy2	10
16	Parâmetro de assimetria Asy3	10
17	Parâmetro de assimetria Asy4	10
18	Posições atômicas de átomos “pesados”	11
19	Posições atômicas de átomos “leves”	12
20	Fatores de temperatura isotrópicas (singularmente*)	13

singularmente*: refinado um de cada vez.

De modo geral, através do refinamento *Rietveld* é possível obter informações estruturais como o grupo espacial, parâmetros de rede, volume da célula unitária assim como uma estimativa para a contribuição de fases secundárias.

2.7 Fotoluminescência

A fotoluminescência (*photoluminescence* – PL) é uma técnica de caráter não destrutivo quando utilizada em cristais iônicos, muito útil para caracterização óptica, obtendo informações da estrutura eletrônica do material, indicando a presença de impurezas e identificando defeitos que estejam necessariamente relacionados com eventos radiativos [86,87]. Esta técnica utiliza como fonte de excitação, fótons de energia especificamente na faixa de radiação eletromagnética que vai do ultravioleta próximo, passando pelo visível e vai até o infravermelho próximo [86,87].

No processo de fotoluminescência, a radiação incide sobre o material excitando elétrons que absorvem essa energia e migram da banda de valência (*BV*) para um nível acima, banda de condução (*BC*), que possui energia maior [86,87].

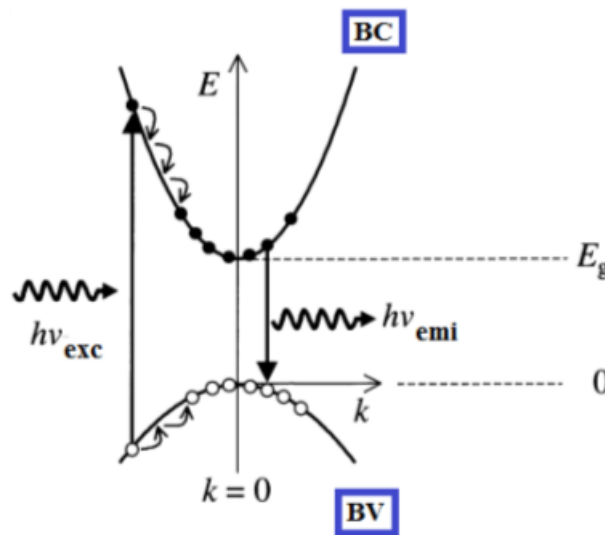


Figura 2.13: Esquema de fotoluminescência [86,87].

A Figura 2.13 apresenta, de maneira ilustrativa, o diagrama de banda da energia (E) em função do vetor de onda (k) ilustrando o processo da fotoluminescência. Quando ocorre absorção de energia ($E_{exc} = hf_{exc}$), fazendo com que elétrons presentes na *BV* sofram um deslocamento para *BC* ocasionando a formação buracos (vacâncias de elétrons). Os elétrons presentes na *BC* sofrem decaimentos não-radiativos perdendo energia sob a forma de calor, até decaírem para o estado fundamental ocorrendo uma possível recombinação elétron-buraco de maneira radiativa, emitindo um fóton ($E_{ems} = hf_{ems}$ [88]). Há casos em que a excitação ocorre com fótons de energia maior de que a energia de *band gap* do

material provocada pela absorção da matriz hospedeira, enquanto que fótons de energia menor do que a energia de *gap* provocam a excitação de centros ópticos presentes na estrutura cristalina [89].

Através da técnica de fotoluminescência é possível estudar o processo de excitação e emissão dos materiais fluorescentes e fosforescentes e determinar as melhores condições de tamanho de partícula, quantidade de dopante, composição e faixa espectral de excitação para a aplicação desejada [90].

Capítulo 3

Metodologia

A parte metodológica do presente estudo é dividido em duas etapas, sendo a primeira obtenção de pós do $LiAl_5O_8$ puro e dopados com Cério, Európio e Térbio em escalas nanométricas, já a segunda etapa é estabelecida pela caracterização estrutural e óptica nas quais serão descritas nos subtópicos 3.2 e 3.3.

3.1 Preparação das amostras via Sol-gel

Tabela 3.1: Descrição dos reagentes utilizados na produção do composto $LiAl_5O_8$, puro e dopados com Cério, Európio e Térbio.

Reagentes/ Marca	Formula	G. P.* [%]	Impurezas [%]	M. M.* [g/mol]
Cloreto de alumínio / Sigma-Aldrich	$AlCl_3.6H_2O$	99,00	T. A.* $\leq 0,5000$	241,43
			M.P.* $\leq 0,0020$	
			Fe $\leq 0,0010$	
Cloreto de lítio / Sigma-Aldrich	$LiCl$	$\geq 99,00$	Ca $\leq 0,0100$	42,39
			K $\leq 0,0100$	
			Na $\leq 0,2000$	
			Ba $\leq 0,0030$	
			Fe $\leq 0,0010$	
D-(+)-Glicose anidra / NEON	$C_6H_{12}O_6$	$\geq 99,50$	M. P.* $\leq 0,0010$	180,16
			A* $\leq 0,0050$	
			As $\leq 0,0001$	
			Ca $\leq 0,0100$	
			Fe $\leq 0,0010$	
Água destilada / GNF	H_2O	—	M.P.* $\leq 0,0005$	18,00
			—	
Nitrato de Ce (III) / Sigma-Aldrich	$Ce(NO_3)_3$	99,99	Cl $\leq 0,0010$	434,23
			$SO_4 \leq 0,0100$	
			Fe $\leq 0,0030$	
Nitrato de Eu (III) / IQ-USP	$Eu(NO_3)_3$	99,99	—	446,06
Nitrato de Tb (III) / IQ-USP	$Tb(NO_3)_3$	99,99	—	453,00
G. P.* Grau de Pureza.	M. M.* Massa molecular.	Fe-Ferro.	K-Potássio.	
T. A.* Terras Alcalinas;	M. P.* Metais pesados.	Ca-Cálcio.	Na-Sódio	
Ba-Bário. A*-Amido.	As-Arsénio.	Cl-Cloreto.	SO_4 -Sulfato.	

A Tabela 3.1, apresenta as informações sobre os reagentes precursores, solvente e dopantes¹.

A partir da rota de síntese sol-gel (Descrita no tópico 2.4), utilizando glicose anidra como agente polimerizador e água destilada como solvente (20 ml), realizou-se o processo de obtenção de nanopós do $LiAl_5O_8$ puro e dopados com Cério, Európio ou Térbio.

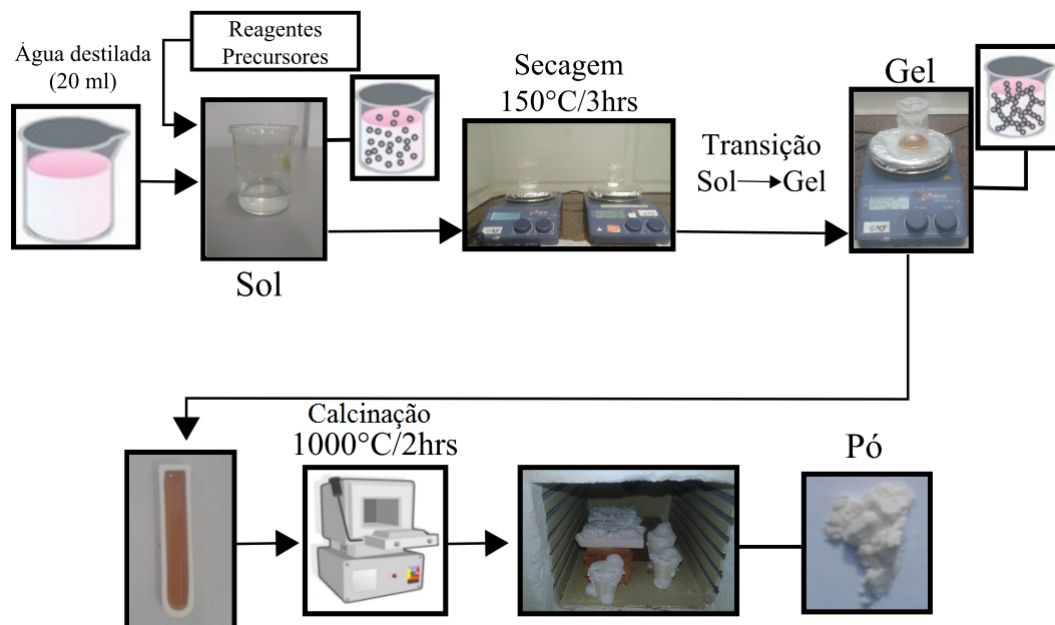


Figura 3.1: Etapas referente ao método sol-gel e calcinação.

Inicialmente pesou-se os reagentes precursores (Tabela 3.1), logo após foram adicionados ao *becker* contendo 20 ml de água destilada formando uma solução não homogênea (Sol – dispersão de partículas coloidais no solvente), em seguida colocou-se sobre agitação em uma temperatura de 150 °C por 3 horas ocasionando a redução da água de modo a formar uma solução mais densa e homogênea, ou seja, ocorre a transição do Sol para o Gel (Gel – organização das partículas coloidais em uma cadeia polimérica devido à influência dos processos químicos envolvendo a Glicose anidra). Por fim, o Gel obtido foi adicionado ao cadinho e levado para calcinação a uma temperatura de 1000 °C constante por 2 horas,

¹Disponível em:

<<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>

<<http://www3.iq.usp.br/>>

<<http://www.neoncomercial.com.br/>>.

Acesso em: 15 jan. 2017.

de modo a retirar a parte orgânica contida nas amostras, tendo como resultado final a formação de um pó de cor branca, em seguida o mesmo é coletado e homogenizado.

Os cálculos estequiométricos realizados na obtenção da amostra pura e para as amostras dopadas com cério, európio ou térbio, foram baseadas nos trabalhos propostos por *Mu et al.* [8] e *Shu et al.* [9]. Neste estudo os autores propõem que os íons lantanídeos trivalentes, como Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} possuem maiores possibilidades de serem introduzidos em sítios octaédricos de alumínio que constituem o $LiAl_5O_8$, devido apresentarem a mesma valência, número de coordenação e um dos valores de raio iônico mais equivalentes ao íon dopante (Tabelas 2.1, 2.3, 2.4 e 2.7). Além do processo de dopagem foi realizado o procedimento de desvio estequiométrico do lítio, desenvolvido para as seguintes condições $Li_{1\pm x}Al_5O_8$ (sendo $0,5 \leq 1 \pm x \leq 1,5$ com $x = 0,1$). A mudança estequiométrica no composto lítio foi realizada para observar a influência da deficiência e excesso deste componente na formação estrutural, conseqüentemente, nas propriedades ópticas do composto quando dopado. A Tabela 3.2 apresenta as amostras preparadas com suas respectivas proporções estequiométricas, totalizando 34 amostras.

Tabela 3.2: Lista das amostras preparadas.

Amostra			
Pura	$Li_{1,0}Al_5O_8$		
	$Li_{0,5}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,5}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,5}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{0,6}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,6}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,6}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{0,7}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,7}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,7}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{0,8}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,8}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,8}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{0,9}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,9}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{0,9}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
Dopadas	$Li_{1,0}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,0}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,0}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{1,1}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,1}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,1}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{1,2}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,2}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,2}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{1,3}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,3}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,3}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{1,4}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,4}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,4}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$
	$Li_{1,5}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,5}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	$Li_{1,5}Al_{4,99}O_8 : Tb_{0,01}^{3+}$

3.2 Caracterização estrutural

3.2.1 Difração de raios X

A análise da fase cristalina foi obtida através da técnica de difração por raios X (DRX), apresentada no tópico 2.5. As medidas de DRX foram realizadas nos Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Sergipe, utilizando o difratômetro *Rigaku Ultima + RINT 2000/PC*, todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com o modo de varredura contínua usando radiação K_α Cobalto ($\lambda = 1.70926 \text{ \AA}$), operando no regime $40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ e 2θ na faixa de 15° a 85° .

Logo após, foi realizado uma análise qualitativa para cada medida, na qual, utilizou-se o banco de dados cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) disponibilizado no Portal da Pesquisa (CAPES). Em seguida utilizando os padrões de difrações de raios X obtidos, foi realizado uma análise prévia, para identificar a formação de fases secundárias formadas no ato da sintetização. Para isso, foi utilizado o *software Xpert*, estes procedimentos foram realizados para todas as amostras propostas no estudo (Tabela 3.2).

Para obter o valor estimado para o tamanho do cristalito (t) foi utilizado a equação de *Scherrer* (Equação 2.3). Desta forma, foi realizado um ajuste Gaussiano, para os cinco picos de maiores intensidades constatados nos padrões de difração de raios X, a fim de obter o ângulo de difração θ e o valor de largura a meia altura (β_{exp}). Em seguida, foram substituídos os valores de θ na equação 2.4 determinado o valor referente ao β_{inst} , por tanto, com os β_{exp} e β_{inst} conhecidos, foi realizado a correção instrumental usando a equação 2.5. Desta maneira, assumindo que os cristalitos possuem forma esférica $k=0,89$ e sabendo que $\lambda = 1,70926 \text{ \AA}$. Por fim, foi realizado a média para os cinco valores obtidos para t .

3.2.2 Refinamento de Rietveld

Para realizar o refinamento *Rietveld* Utilizou-se neste estudo o *software FullProf*, na qual está fundamentado no subtópico 2.6. Primeiramente foi criado o arquivo de entrada no formato *.pcr*, tendo como base as informações estruturais do $LiAl_5O_8$ contidas no arquivo *.cif* disponível no banco de dados cristalográfico *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e de forma complementar utilizou-se os valores de *background* obtidos

usando o arquivo referente ao padrão de DRX medido experimentalmente no formato *.dat*. Com o arquivo *.pcr* pronto, utilizou-se a opção *WinPLOT* \rightarrow *FP* para traçar padrões de refinamento ajustando os parâmetros presentes na Tabela 2.14. A Figura 3.2 representa o fluxograma das etapas descritas utilizadas na realização do refinamento.

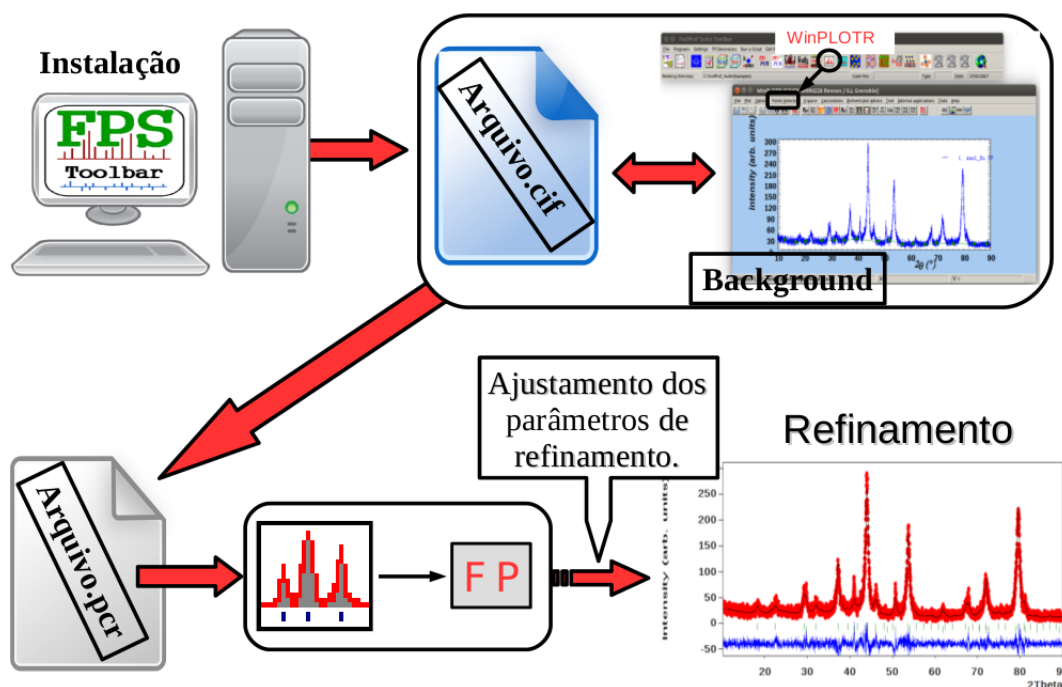


Figura 3.2: Representação das etapas na realização do refinamento *Ritveld*.

As informações sobre qualidade do refinamento, volume da célula unitária, parâmetros de rede, porcentagem de contribuição de fase secundária, índices de *Miller* entre outras informações, estão presentes em arquivos de saída, como o próprio *.pcr*, *.hkl* e *.out*.

3.3 Caracterização óptica

3.3.1 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram obtidas utilizando o espectrômetro fabricado por *Jasco Parts Center* de modelo FP-8600, Lâmpada de Xenônio; Padrão de *Rhodamine B*, presente no Condomínio de Laboratório de Química Multiusuários – II (CLQM-II). Todas as amostras foram medidas à temperatura ambiente e com os mesmos valores de massa. Foi utilizado o suporte para análise de sólidos na forma de pó de dimensões 3 x 10 x 19 mm modelo *FDA – 808*.

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os parâmetros usados na obtenção dos espectros de excitação e emissão, respectivamente, para a amostra pura e para as amostras dopadas com Cério, Európio ou Térbio.

Tabela 3.3: Parâmetros experimentais utilizados na medida de fotoluminescência-Excitação para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado.

Parâmetros	Puro	Cério	Európio	Térbio
Comprimento de onda de verificação [nm]	668	327	617	544
Faixa de medição [nm]	250-800	250-300	200-500	200-350
Largura da fenda I* [nm]	2,5	2,5	2,5	2,5
Largura da fenda E* [nm]	5	5	5	5
Sensibilidade do detector	Média	Média	Média	Baixa
Intervalo de dados [nm]	0,5	0,5	0,5	0,5
Velocidade de leitura [nm/min]	50	50	50	50

I*Fenda colimadora, regula a radiação incidente na amostra.

E*Fenda seletora, regula a intensidade de radiação incidente no detector.

Tabela 3.4: Parâmetros experimentais utilizados na medida de fotoluminescência-Emissão para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado.

Parâmetros	Puro	Cério	Európio	Térbio
Comprimento de onda de excitação [nm]	267	282	267	222
Faixa de medição [nm]	290-800	300-500	400-800	250-700
Largura da fenda I* [nm]	2,5	2,5	2,5	2,5
Largura da fenda E* [nm]	5	5	5	5
Sensibilidade do detector	Média	Média	Média	Baixa
Intervalo de dados [nm]	0,5	0,5	0,5	0,5
Velocidade de leitura [nm/min]	50	50	50	50

I*Fenda colimadora, regula a radiação incidente na amostra.

E*Fenda seletora, regula a intensidade de radiação incidente no detector.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Serão apresentados neste capítulo resultados obtidos no desenvolvimento deste estudo. Paralelamente à apresentação dos resultados será proposto ideias discursivas de modo a desenvolver hipóteses usadas como base na construção dos modelos e mecanismo que expressem de maneira coerente os resultados obtidos.

4.1 Caracterização estrutural

Este tópico apresentará os resultados obtidos para os padrões de Difração de Raios X (*DRX*), realizados nas amostras produzidas neste estudo (Tabela 3.2). Também serão abordados os valores estimados para o tamanho do cristalito (t), assim como as informações estruturais constatados através do método de refinamento *Rietveld*.

4.1.1 Difração de Raios X

Resultados - DRX: $Li_xAl_5O_8 : Ce^{3+}, Eu^{3+}$ ou Tb^{3+}

Para identificar a formação da fase cristalina do $LiAl_5O_8$ puro e dopado com cério, európio ou térbio, foi utilizada a técnica de Difração de raios X (*DRX*) descrita conceitualmente no tópico 2.5, já os procedimentos metodológicos foram apresentados no subtópico 3.2.1.

Neste estudo será admitido que o íon dopante (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}) possui uma maior possibilidade de ser introduzido em sítios octaédricos de Al^{3+} presentes no $LiAl_5O_8$, devido a apresentarem o mesmo estado de valência, assim como, uma maior semelhança entre seus ambientes químicos, conforme apresentado nos subtópicos 2.1 e 3.1. Entretanto, essa suposição seria facilmente confirmada através da modelagem computacional, em especial a simulação computacional estática na qual fornece uma gama de ferramentas capazes de explorar as propriedades estruturais [97, 98], sendo muito útil na previsão de defeitos ocasionados tanto pela dopagem quanto pelo desvio estequiométrico de lítio no $LiAl_5O_8$.

No entanto, não foram encontradas referências do uso de simulação computacional na investigação estrutural do composto em questão desta maneira é tido como perceptivas para trabalhos futuros desenvolver este tipo de estudo.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, apresentam os padrões de *DRX* obtidos para a amostra pura com estequiometria balanceada e para as amostras produzidas com ou sem desvio de estequiometria de lítio dopadas com Cério, Európio ou Térbio. Tendo como base comparativa o padrão de difração de raios X determinado por *Famery et al.* (*ISCD: 10480*) [44].

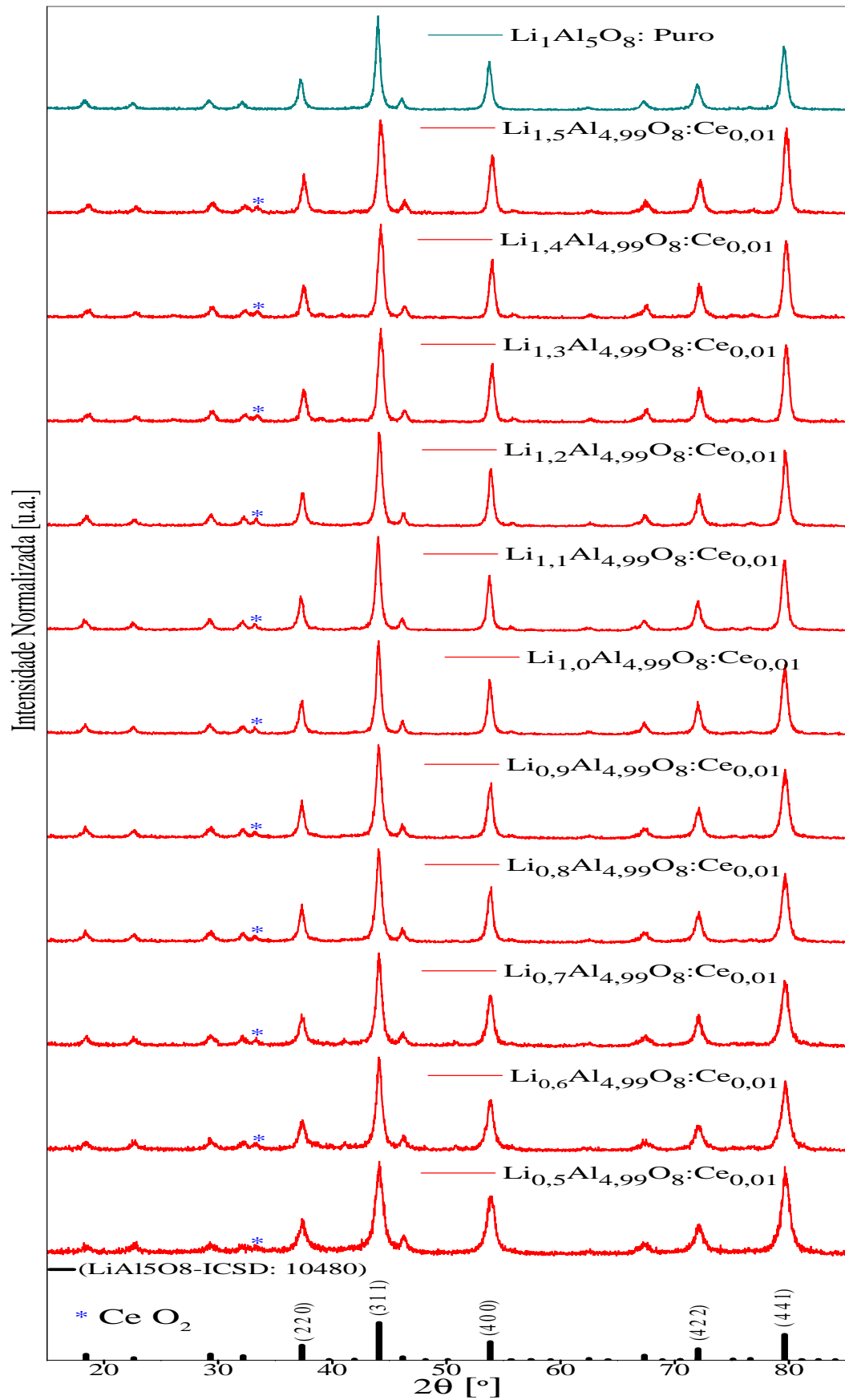


Figura 4.1: Padrões de *DRX* obtidos neste estudo para o LiAl_5O_8 puro, e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio utilizando Ce^{3+} como dopante, comparando com o padrão definido por *Famery et al.* (ICSD: 10480).

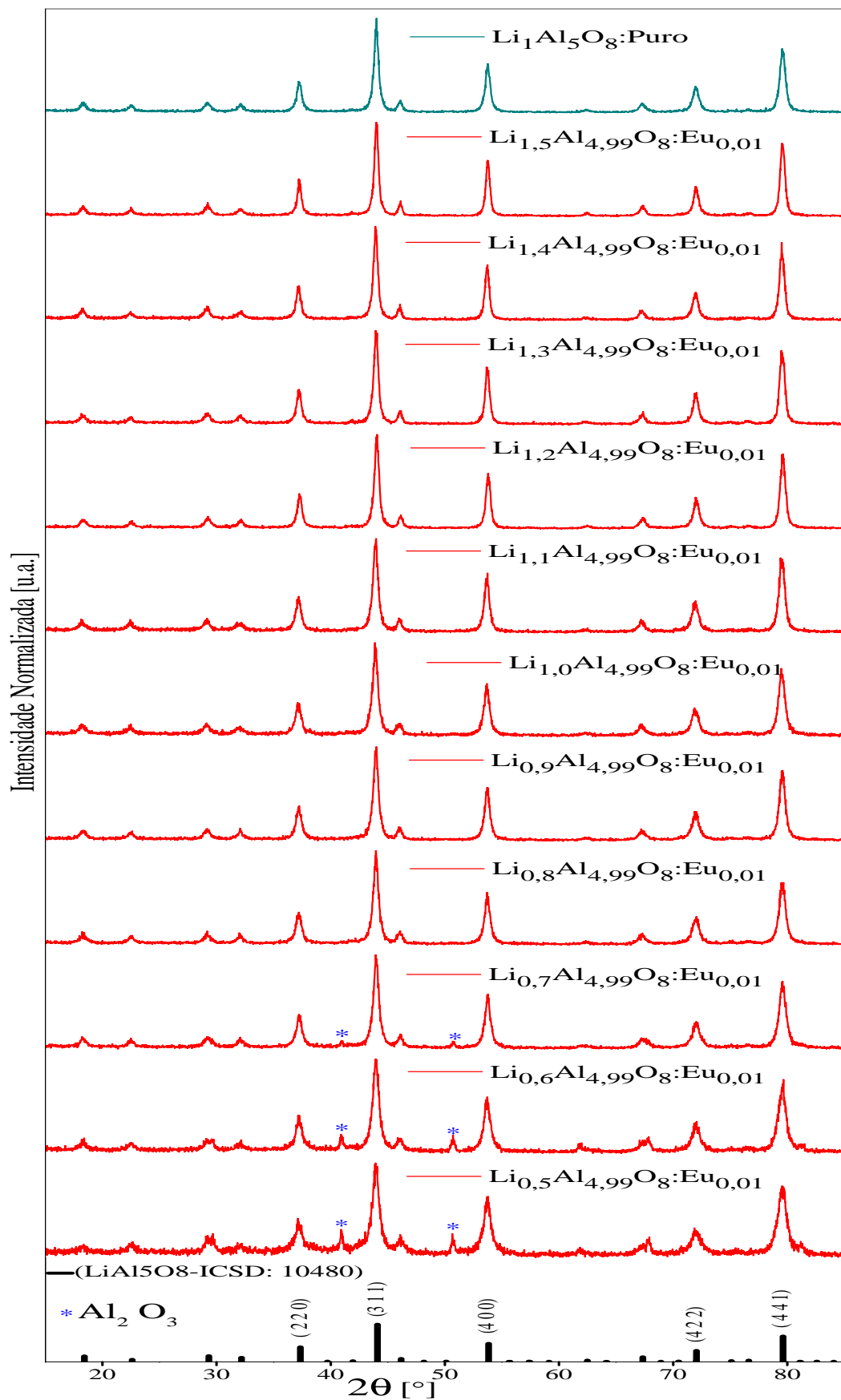


Figura 4.2: Padrões de *DRX* obtidos neste estudo para o LiAl_5O_8 puro, e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio utilizando Eu^{3+} como dopante, comparando com o padrão definido por *Famery et al.* (ICSD: 10480).

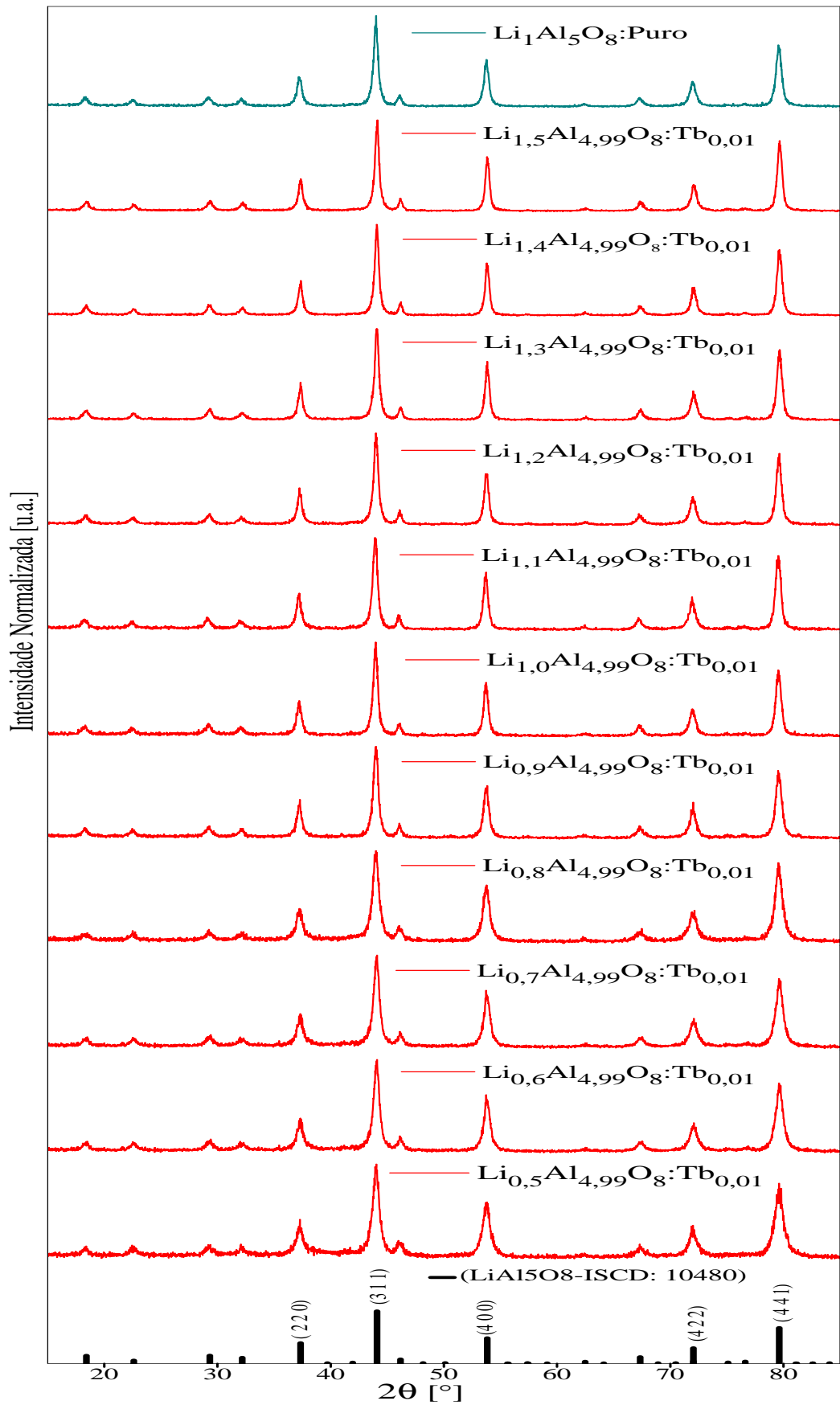


Figura 4.3: Padrões de *DRX* obtidos neste estudo para o LiAl_5O_8 puro, e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio utilizando Tb^{3+} como dopante, comparando com o padrão definido por *Famery et al.* (ICSD: 10480).

De acordo com as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, é possível afirmar de maneira qualitativa que todas as amostras produzidas apresentaram picos de difração com valores de ângulos e intensidades relativa de pico iguais ao proposto por *Famery et al. (ICSD: 10480)* [44].

Entretanto ao realizar uma análise mais acurada, utilizando *software X'pert* [80] foi possível identificar picos de difração que não pertencem a fase cristalina primária ($LiAl_5O_8$), em especial para as amostras que foram dopadas com cério devido à baixa intensidade dos picos oriundos da fase secundária. Através do *software X'pert*, também foi possível constatar o tipo da estrutura cristalina que forma a fase secundária. Desta forma constatou-se que conforme o dopante (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}) utilizado, e para algumas condições estequiométricas de lítio o $LiAl_5O_8$ apresenta ou não a formação de fases secundárias.

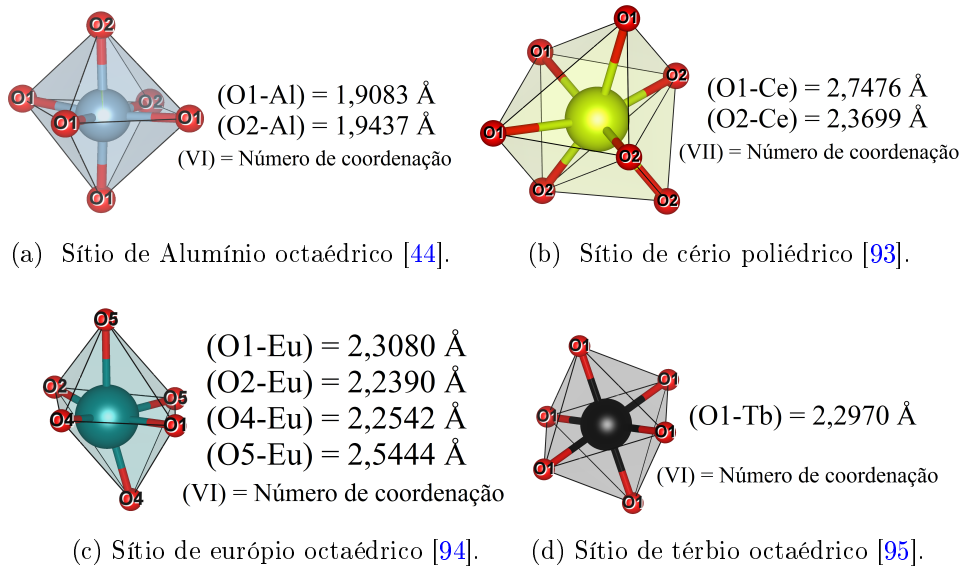


Figura 4.4: Simetria para o íon de Al^{3+} presente na matriz $LiAl_5O_8$ (a), e para os íons Ce^{3+} (b), Eu^{3+} (c) e Tb^{3+} (d). Assim como, suas respectivas distâncias interatômicas entre os seus primeiros vizinhos (oxigênio).

Conforme é visto nas Tabelas 2.1, 2.3, 2.4 e 2.7 e Figura 4.4, as mudanças estruturais observadas neste estudo, se deve a uma possível distorção local da rede cristalina, ocasionadas devido a grande diferença entre o tamanho do raio iônico do íon Al^{3+} em relação ao íon dopante utilizado (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}), assim como, as diferenças do ambiente químico do íon Al^{3+} na matriz $LiAl_5O_8$ com o ambiente químico do íon dopante em compostos óxidos.

Portanto, constata-se neste trabalho três casos distintos relacionados a mudança estrutural ocasionadas por estes fatores, sendo eles:

- i* ∴ O primeiro caso, na qual utiliza-se o Ce^{3+} como dopante, observa-se a formação de uma pequena fase secundária CeO_2 em torno de $33,2^\circ$, presente em todas as amostras (Figura 4.1). Uma possível justificativa para a formação da fase secundária CeO_2 , deve-se a grande diferença entre os ambientes químicos do Al^{3+} na matriz $LiAl_5O_8$ e o ambiente químico do íon dopante Ce^{3+} em óxidos [93]. Como mostrado nas Figuras 4.4a e 4.4b, nota-se que tanto o íon Al^{3+} quanto o íon Ce^{3+} possuem como primeiros vizinhos ânions de O^{2-} , porém, o Al^{3+} apresenta-se em sítios octaédricos enquanto o íon de Ce^{3+} possui forma poliédrica (sítio contendo 9 faces e VII coordenações), o que o faz, apresentar-se com maior número de coordenação, assim como, maiores distâncias interatômicas entre seus primeiros vizinhos em relação ao íon Al^{3+} . Outro fator de extrema relevância, seria a grande diferença do tamanho do raio iônico entre o Al^{3+} (número coordenação VI) em relação o íon Ce^{3+} (número de coordenação VII), sendo $0,535 \text{ \AA}$ e $1,070 \text{ \AA}$, respectivamente. Deste modo, é possível afirmar que estas diferenças ocasionam uma grande distorção na rede cristalina, o que dificultaria a introdução do íon dopante na matriz hospedeira. Diante disso, e levando em conta a baixa intensidade dos picos de difração observados para a fase CeO_2 , considera-se como uma provável solução, o uso de um maior fornecimento de energia ou incorporar uma quantidade menor de dopante, durante o processo de produção do material para que houvesse uma melhor incorporação do íon dopante no hospedeiro.
- ii* ∴ Para o segundo caso em que emprega-se o Eu^{3+} como dopante, nota-se que as amostras com maior deficiência de lítio (0,5, 0,6 e 0,7), apresentaram o surgimento de picos de difração em torno de $41,14^\circ$ e $50,78^\circ$, indicando a formação da fase secundária na forma Al_2O_3 . Uma possível explicação para o surgimento dessa irregularidade, seria a estabilidade do íon európio na valência $3+$ em compostos óxidos [94]. Conforme é visto nas Figuras 4.4a e 4.4c, o íon Eu^{3+} apresenta-se como sítio octaédrico, com distância média entre seus primeiros vizinhos um pouco maior em relação as distâncias entre os primeiros vizinhos do sítio octaédrico de Al^{3+} , na qual serão introduzidos. No entanto, o íon Eu^{3+} ($0,947 \text{ \AA}$) apresenta o tamanho do raio iônico quase duas vezes maior em relação ao íon Al^{3+} ($0,535 \text{ \AA}$),

sendo que ambos possuem o mesmo número de coordenação. Deste modo, pode-se supor que a introdução do íon Eu^{3+} na estrutura cristalina ocasionaria uma deformação estrutural local. Observa-se também, que com o aumento da concentração de lítio há uma redução gradativa na formação dos picos oriundos da fase Al_2O_3 de modo à constatar uma ausência da formação desta fase nas amostras com teor de concentração de lítio acima de 0,7 Mol%, conforme é visto na Figura 4.2¹, o que nos leva a propor que com o aumento da concentração de lítio o ambiente na qual o íon Eu^{3+} foi introduzido, tende a se estabilizar estruturalmente e eletronicamente, ocasionando uma menor distorção na rede cristalina.

iii ∴ Já o terceiro caso o qual utilizou-se Tb^{3+} como íon dopante. Os padrões de *DRX* obtidos, dispuseram-se sem nenhuma formação de fases secundárias, ou seja, constatou-se apenas a formação de uma única fase cristalina ($LiAl_5O_8$), como pode ser visto na Figura 4.3. Constata-se o mesmo para o padrão de difração de raios X obtido para a amostra pura. Segundo *Saiki et al.* [95], o íon térbio na valência 3+ em compostos óxidos possui ambiente químico bastante semelhante ao do íon de Al^{3+} presente na matriz $LiAl_5O_8$, contendo o mesmo número de coordenação e valores de distâncias entre primeiros vizinhos proporcionais, como claramente é observado nas Figuras 4.4a e 4.4d. Outro fator seria uma maior similaridade de tamanho de raio iônico, onde o íon Al^{3+} possui 0,535 Å enquanto o íon Tb^{3+} tem 0,923 Å. Deste modo, com todas as informações apresentadas nos parágrafos acima, pode-se afirmar que dentre os dopantes utilizados neste estudo, o íon Tb^{3+} ocasiona uma menor distorção local da rede cristalina associada à introdução do íon dopante em sítios octaédricos de Al^{3+} , motivado a partir do cálculo estequiométrico proposto, apresentado no final do tópico 3.1, o que levaria a não formação de fases secundária, referente a dopagem ou desvio estequiométrico de lítio.

Observa-se na literatura apenas um trabalho envolvendo o processo do desvio estequiométrico de lítio para $LiAl_5O_8$, sendo ele proposto por *Teixeira et al.* [13], o qual apresentou ótimos padrões de *DRX*, tanto para a amostra de estequiometria balanceada, como para a produzida com excesso de concentração do lítio (1,05 Mol %). Assim como

¹Está afirmação, será devidamente confirmada no subtópico 4.1.2, o qual apresenta os resultados obtidos através do Refinamento *Rietveld*, especificamente na Tabela 4.3 que indica o percentual da formação estrutural de fases cristalina.

no presente estudo, *Teixeira et al.* [13] utilizou o Eu^{3+} como dopante. No entanto, com valor estequiométrico de lítio diferente e em menor proporção quando comparado com os valores adotados neste estudo (Tabela 3.2). Desta forma, assim como no trabalho *Teixeira et al.* [13] os padrões de *DRX* obtidos neste estudo (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3) apresentaram excelente cristalinidade, indicando que mesmo para grandes variações na estequiometria de lítio é possível obter o padrão proposto por *Famery et al.* (ISCD: 10480) [44].

Ao realizar uma comparação entre os padrões de *DRX* obtidos neste estudo (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3) com padrões de *DRX* presentes na literatura, os quais assim como neste trabalho os autores adotaram a mesma rota de síntese (sol-gel) na produção do LiAl_5O_8 . Verifica-se nos trabalhos de *Raj et al.* [10] e *Pan et al.* [11] uma boa cristalinidade nos padrões de difração de raios X apresentados. Nota-se também a equivalência entre o uso do agente polimerizador, já que tanto a glicose anidra adotada no presente estudo quanto o ácido cítrico usado pelos autores *Raj et al.* [10] e *Pan et al.* [11], apresentam fácil diluição o que proporciona menores condições de síntese como tempo e temperatura, assim como baixo custo-benefício e fácil obtenção. No entanto, os trabalhos de *Raj et al.* (900 °C/10hrs) [10] e *Pan et al.* (1600 °C/2hrs) [11], os quais utilizaram condições de tempo ou temperatura de calcinação bem superiores as adotadas no presente estudo (1000 °C/2hrs).

No trabalho proposto por *Teixeira et al.* [13], utiliza-se as mesmas condições de tempo e temperatura de calcinação para este estudo. Porém *Teixeira et al.* [13] adota Álcool polivinílico (*PVA*) como agente polimerizador. Em contra partida, no presente estudo utiliza-se a Glicose anidra que possui diversas vantagens quando comparada com o *PVA*, sendo algumas delas: o custo-benefício e uma maior facilidade e rapidez de diluição.

Desta forma, é possível afirmar que as condições de síntese adotadas neste trabalho apresentam de maneira quantitativa uma melhor eficiência e rapidez na preparação do LiAl_5O_8 , em relação aos trabalhos propostos *Raj et al.* [10], *Pan et al.* [11] e *Teixeira et al.* [13].

Estimativa para o tamanho do cristalito

A Figura 4.5, apresenta os valores estimados para o tamanho do cristalito (t), referente as amostras produzidas neste estudo (Tabela 3.2). Os valores foram obtidos através da equação de *Scherrer* (equação 2.3) seguindo os procedimentos apresentados no

final do subtópico 3.2.1.

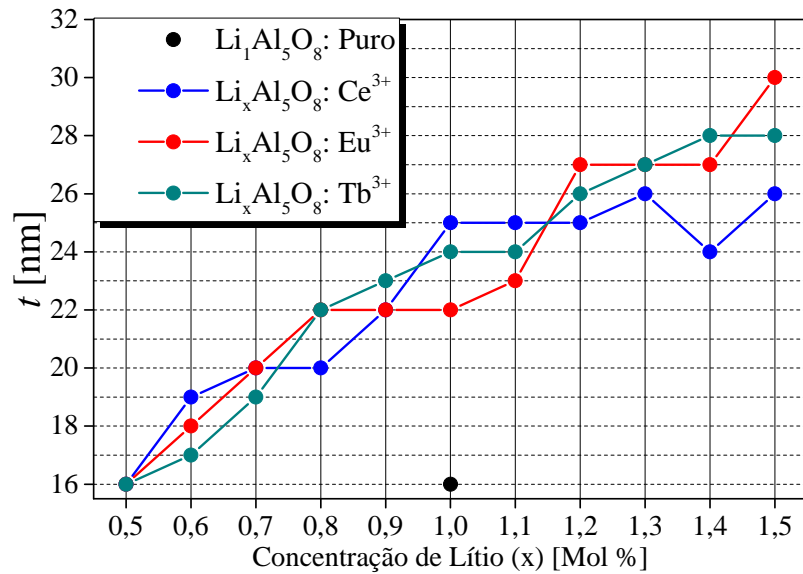


Figura 4.5: Tamanho do cristalito, referente as amostras LiAl_5O_8 puro e dopado com Cério, Európio ou Térbio.

Constata-se através da Figura 4.5 que todos os valores estimados para (t) apresentam-se na escala nanométrica entre 16-30 nm, o que confirma a eficiência da rota de síntese sol-gel assim como, os parâmetros de tempo e temperatura de calcinação, adotados para este estudo na produção de nanopartículas de LiAl_5O_8 puro e dopado (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}).

Observa-se também, que o LiAl_5O_8 puro e as amostras dopadas com menores estequiometria de lítio (0,5), apresentam o mesmo valor de t (16 nm). Tal comportamento deve-se à introdução do íon dopante no hospedeiro. Em outras palavras, sabendo que o LiAl_5O_8 puro apresenta-se com estequiometria balanceada (1,0) e devido a grande diferença entre o raio iônico do íon Al^{3+} (0,535 Å) em relação ao íon dopante ($\text{Ce}^{3+}=1,070$ Å, $\text{Eu}^{3+}=0,947$ Å ou $\text{Tb}^{3+}=0,923$ Å) é possível afirmar que a substituição do dopante em sítios de Al^{3+} no hospedeiro compensaria a falta de lítio para estas amostras. Outro comportamento observado devido à mudança de estequiometria de lítio, deve-se ao crescimento gradativo observado para t conforme o aumento da concentração de lítio, no intervalo estequiométrico de lítio estudado (0,5 a 1,5). Deste modo, à vista destes argumentos é possível afirmar que tanto a introdução do íon dopante assim como o aumento na estequiometria de lítio no LiAl_5O_8 proporciona uma expansão da célula unitária, ou

seja, estes fatores modificam quantitativamente as propriedades estruturais do composto em questão.

4.1.2 Refinamento *Rietveld*

Como foi apresentado no subtópico 4.1.1, conforme o dopante utilizado (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}), nota-se algumas mudanças estruturais ocasionadas pela diferença do ambiente químico entre o íon Al^{3+} presente na matriz $LiAl_5O_8$ com relação ao íon dopante. Deste modo, utilizando os padrões de difração de raios X (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3), realizou-se o refinamento *Rietveld*, utilizando o *software Fullprof* [83,84]. Obtendo como resultado informações sobre parâmetros de rede, volume da célula unitária assim como o percentual de formação de fase cristalina para cada amostra (Tabela 3.2), podendo assim, de forma quantitativa, expressar o quanto os processos de desvio estequiométrico de lítio e dopagem influenciam na formação estrutural do $LiAl_5O_8$.

No entanto, para obter um bom refinamento, foi considerado como critérios: $\chi^2 \approx 1$, R_B abaixo de 10 % e R_F têm que possuir valor próximo a 5 % do valor obtido para R_B [91]. Tais fatores são gerados a partir da diferença de ajustes do padrão de difração obtido experimentalmente com o padrão teórico. Informações sobre o *software* e método foram descritos no tópico 2.6 e subtópico 3.2.2.

Resultados - Refinamento *Rietveld*: $Li_xAl_5O_8 : Ce^{3+}$, Eu^{3+} ou Tb^{3+}

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os gráficos obtidos a partir da execução do refinamento *Rietveld*, realizado para as amostras do $LiAl_5O_8$ puro e com desvio de estequiometria de lítio dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

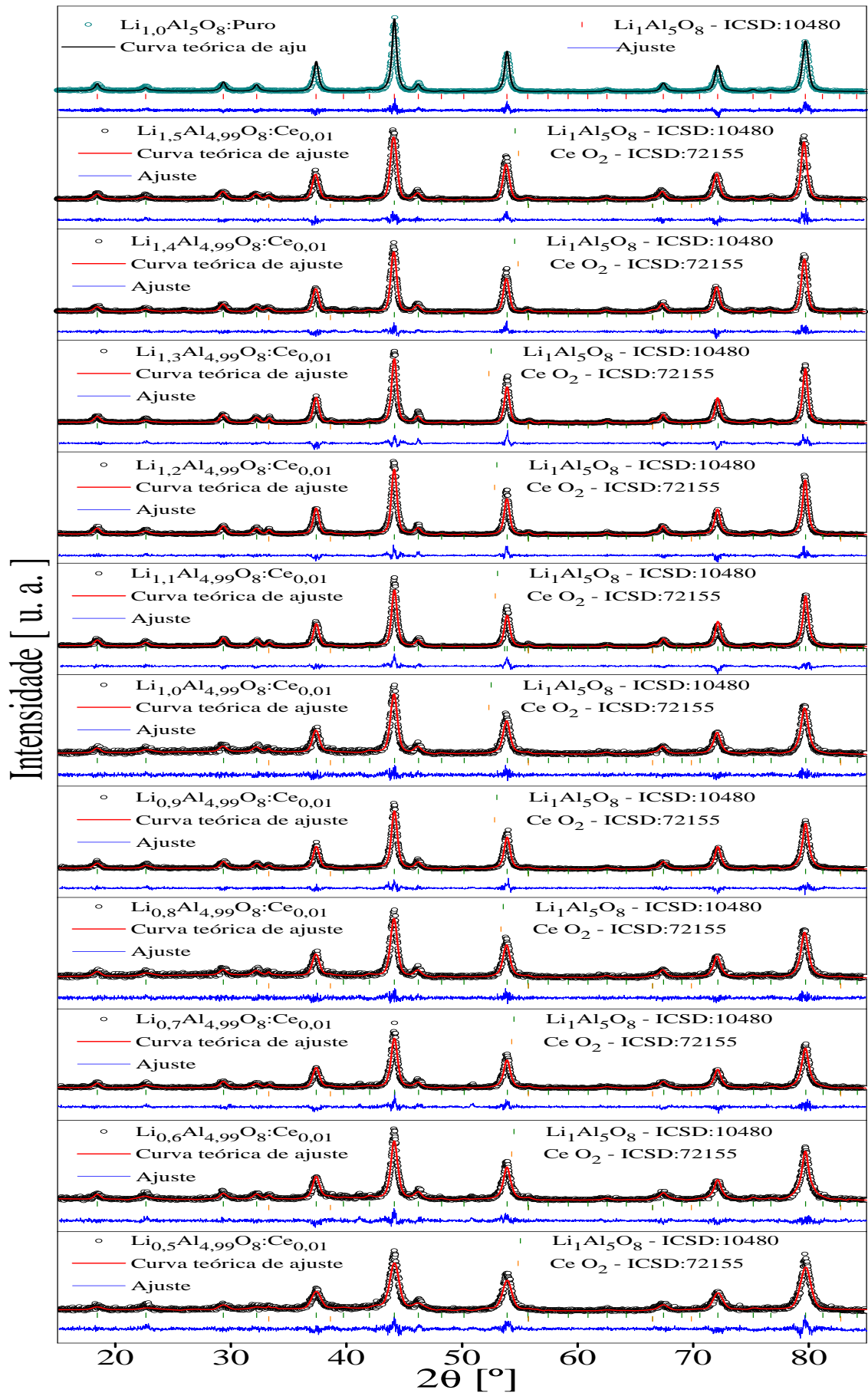
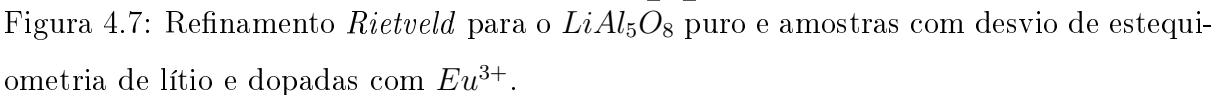


Figura 4.6: Refinamento *Rietveld* para o LiAl_5O_8 puro e amostras com desvio de estequiometria de lítio e dopadas com Ce^{3+} .



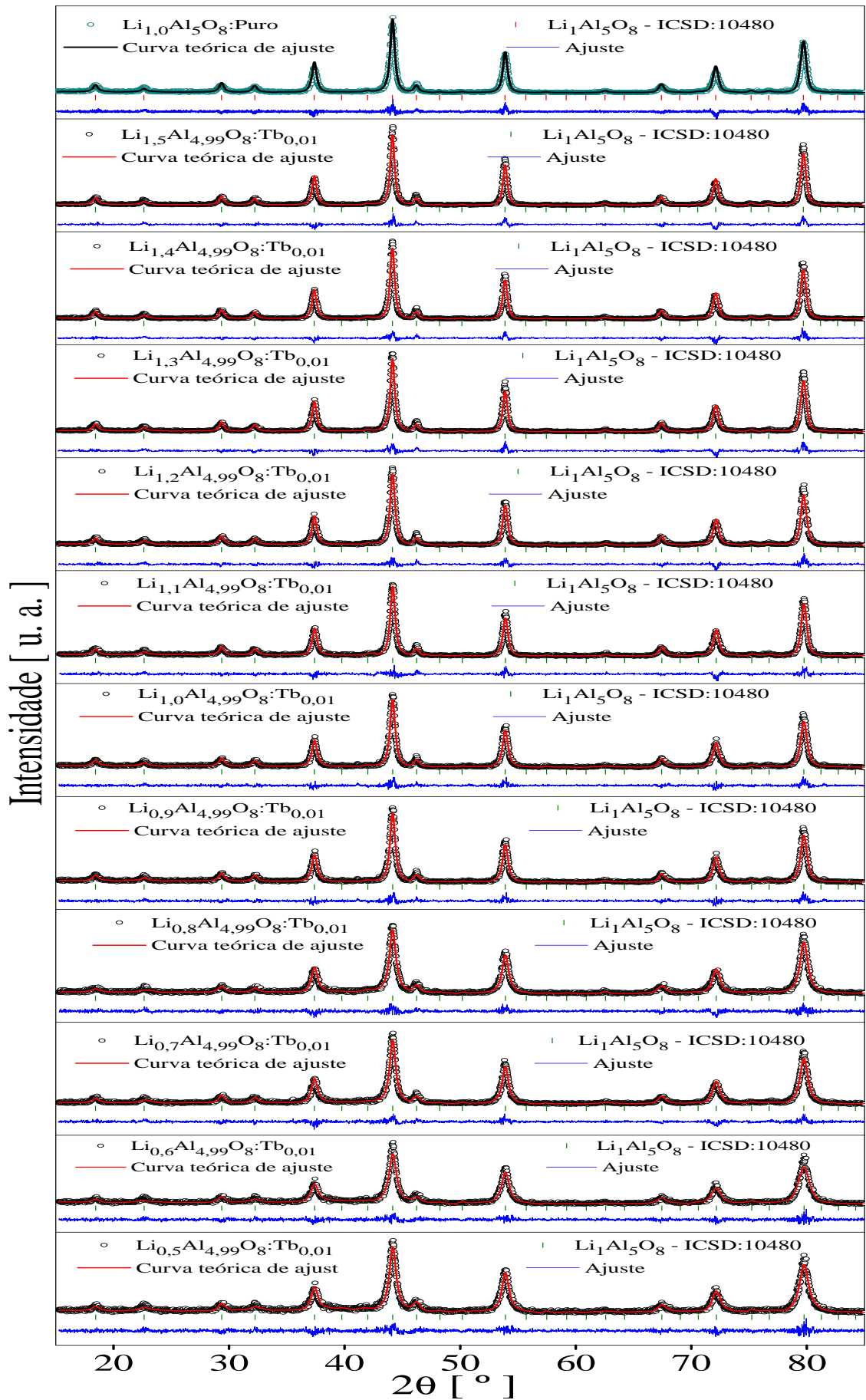


Figura 4.8: Refinamento *Rietveld* para o LiAl_5O_8 puro e amostras com desvio de estequiometria de lítio e dopadas com Tb^{3+} .

Os gráficos presentes nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, expressam de maneira qualitativa a execução do refinamento realizado neste estudo. Utilizou-se para realizar os ajustes entre as curvas experimentais e teóricas, os padrões de raios X obtidos experimentalmente (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3) e como padrões teóricos empregou o *Famery et al. (LiAl5O8-ICSD: 10480)* [44] referente a fase primária, *Wolcyryz e Kepinski (CeO2-ICSD: 72155)* [92] para a fase secundária CeO_2 observada nas amostras dopadas com Ce^{3+} e *Finger e Hazen (Al2O3-ICSD: 9770)* [96] para as amostras com concentrações de lítio igual 0,5, 0,6 e 0,7 Mol % dopadas com Eu^{3+} . Deste modo, constata-se como resultado uma boa sobreposição das curvas teóricas em relação as curvas experimentais, conseqüentemente uma menor diferença entre ambas, podendo assim afirmar que os padrões de difração de raios X obtidos neste estudo, estão em conformidade com o padrão teórico proposto por *Famery et al.* [44].

De maneira quantitativa, verifica-se através Tabela 4.1 os valores do χ^2 , R_B e R_F , os quais, indicam a confiabilidade e qualidade dos refinamentos obtidos para este estudo.

Tabela 4.1: Fatores de qualidade de refinamento para as amostras pura e dopadas.

$Li_xAl_5O_8$	Fatores de qualidade do Refinamento [%]								
	Ce^{3+}			Eu^{3+}			Tb^{3+}		
	χ^2	R_B	R_F	χ^2	R_B	R_F	χ^2	R_B	R_F
x [Mol %]									
0,5	1,44	8,03	7,98	1,32	6,86	4,81	1,20	5,35	5,32
0,6	1,34	6,30	3,95	1,29	6,82	4,98	1,27	5,89	3,96
0,7	1,39	7,62	10,60	1,68	11,50	10,60	1,19	5,18	3,36
0,8	1,19	7,08	4,75	1,12	5,54	4,16	1,18	4,85	3,30
0,9	1,31	5,02	3,39	1,18	5,85	4,43	1,22	5,14	3,48
1,0	1,57	6,81	4,27	1,18	6,70	5,20	1,21	5,78	4,12
1,1	1,44	6,38	3,81	1,17	5,99	4,65	1,32	5,28	4,19
1,2	1,31	5,55	3,62	1,22	5,56	3,98	1,30	5,95	4,04
1,3	1,48	6,33	3,72	1,22	6,06	4,65	1,32	5,95	4,04
1,4	1,25	6,43	4,35	1,17	6,37	4,93	1,32	4,18	3,77
1,5	1,24	6,41	4,28	1,24	5,65	4,27	1,30	5,95	3,90
$Li_1Al_5O_8$ *	1,21	3,82	4,32						

* Amostra pura.

Portanto, conforme é constatado na Tabela 4.1, os valores referentes aos indicadores de confiabilidade e qualidade obtidos através da execução do refinamento *Rietveld*, encontram-se todos entre $\chi^2 \approx 1$, com R_B abaixo de 10 % e R_F compreendendo valores em torno de 5 % dos valores atribuídos para R_B [91], conforme proposto no início deste tópico. Desta maneira, pode-se afirmar um alto grau de confiabilidade e qualidade para os refinamentos executados neste trabalho.

Como apresentado no subtópico 4.1.1, constatou-se a formação da fase secundária CeO_2 para todas as amostras dopadas com Ce^{3+} , assim como a fase Al_2O_3 presente para as amostras com valores de concentração de lítio abaixo de 0,8 Mol % dopadas com Eu^{3+} . À vista disso, através do refinamento *Rietveld* foi possível quantificar a contribuição dessas fases secundárias na formação estrutural do $LiAl_5O_8$, conforme é visto nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2: Percentual de quantidade de fases cristalina do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} .

Amostra	Porcentagem [%]	Amostra	Porcentagem [%]
$Li_{0,5}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,88	$Li_{1,1}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,37
CeO_2	0,12	CeO_2	0,63
$Li_{0,6}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,59	$Li_{1,2}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,53
CeO_2	0,41	CeO_2	0,47
$Li_{0,7}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,62	$Li_{1,3}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,60
CeO_2	0,38	CeO_2	0,40
$Li_{0,8}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,72	$Li_{1,4}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,15
CeO_2	0,28	CeO_2	0,84
$Li_{0,9}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,70	$Li_{1,5}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,52
CeO_2	0,30	CeO_2	0,48
$Li_{1,0}Al_{4,99}O_8 : Ce_{0,01}^{3+}$	99,83		
CeO_2	0,17		

A Tabela 4.2, dispõem dos valores de quantidade de formação da fase primária ($LiAl_5O_8$) e secundária (CeO_2) para as amostras com desvio estequiométrico de lítio dopadas com Ce^{3+} . Nota-se, que independente da concentração lítio utilizada, temos cerca de 99,00 % da formação estrutural sendo composta por $LiAl_5O_8$, indicando a baixa forma-

ção estrutural da fase secundária CeO_2 . Verifica-se também, que não há um crescimento ou decaimento do percentual da fase CeO_2 com a diminuição ou aumento da concentração de lítio, onde os valores observados não seguem uma tendência uniforme. Dessa forma, é possível afirmar que a deficiência ou excesso de lítio não influencia no surgimento desta fase, concordando com as suposições realizadas no subtópico 4.1.1, o qual relata que o surgimento de picos de difração referente a fase CeO_2 estão relacionados com a diferença de tamanho do raio iônico e ambiente químico entre o íon Al^{3+} e o íon dopante Ce^{3+} .

Tabela 4.3: Percentual de quantidade de fases cristalina do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} .

Amostra	Porcentagem [%]
$Li_{0,5}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	91,78
Al_2O_3	8,22
$Li_{0,6}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	91,80
Al_2O_3	8,20
$Li_{0,7}Al_{4,99}O_8 : Eu_{0,01}^{3+}$	92,44
Al_2O_3	7,56

Por outro lado, as amostras dopadas com Eu^{3+} e com estequiometrias de lítio iguais à 0,5, 0,6 e 0,7, apresentaram a formação da fase secundária Al_2O_3 . De acordo com Tabela 4.3, nota-se que para todas os casos apresentados é constatado mais de 91,00 % do padrão estrutural constituído pela fase $LiAl_5O_8$. Observa-se também, que com o aumento da concentração de lítio há uma redução da contribuição fase secundária Al_2O_3 de modo a se extinguir totalmente para as amostras com concentrações de lítio maior que 0,8 Mol%. Por tanto, para este caso é possível afirmar que a grande deficiência de lítio está influenciando no surgimento da fase Al_2O_3 . Tal informação reforça as ideias apresentadas no subtópico 4.1.1. Onde, é proposto que além da grande deficiência de lítio as diferenças do tamanho de raio iônico e ambiente químico do íon Al^{3+} em relação ao íon dopante Eu^{3+} estão relacionados com o surgimento desta fase secundária.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede, obtidos através do refinamento *Rietveld* para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

$Li_{1\pm x}Al_5O_8$	a, b = c [Å]		
	$Li_1Al_5O_8$ *	7,908000	
	$Li_1Al_5O_8$ *	7,893693	
x [Mol %]	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Tb^{3+}
0,5	7,894386	7,894021	7,891423
0,6	7,896031	7,894454	7,892175
0,7	7,896549	7,888425	7,892805
0,8	7,901488	7,89144	7,892382
0,9	7,894421	7,892191	7,893255
1,0	7,897675	7,890128	7,892285
1,1	7,893942	7,891632	7,89214
1,2	7,897727	7,894774	7,894764
1,3	7,896549	7,893796	7,895956
1,4	7,896955	7,892495	7,896723
1,5	7,904001	7,89453	7,896558

* Valores segundo *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

* Amostra pura.

Por meio do refinamento *Rietveld*, foi possível obter informações estruturais para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} com ou sem desvio de estequiométrico de lítio. Deste modo, temos como resultado uma célula unitária pertencente ao grupo espacial $P4_332$ e com estrutura espinel cúbica, conforme apresentado por *Famery et al.* [44]. Por outro lado, como é observado na Tabela 4.4, os parâmetros de rede obtidos apresentaram valores abaixo do estimado teoricamente. No entanto, é constatado que o menor valor obtido é dado pela amostra dopada com Eu^{3+} com concentração de lítio igual a 0,7 Mol%, que equivale cerca de 99,20 % do valor teórico. Dessa maneira, pode-se afirmar que todos os valores obtidos experimentalmente possuem uma grande equivalência com o valor teórico.

Através dos parâmetros de rede, presentes na Tabela 4.4 foi possível representar

o comportamento do volume da célula unitária, conforme o dopante utilizado, em função da mudança estequiométrica de lítio.

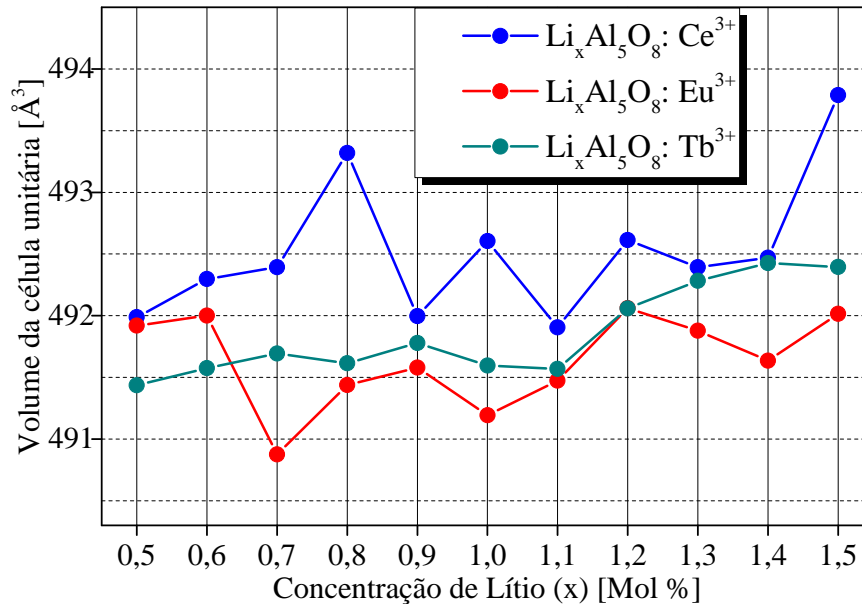


Figura 4.9: Volume da célula unitária para as amostras dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} puro e com desvio de estequiometria do lítio, obtidas a partir do refinamento *Rietveld*.

De acordo com a Figura 4.9, nota-se que as amostras dopadas com Ce^{3+} apresentaram em média os maiores valores para o volume da célula unitária, já as amostras dopadas com Eu^{3+} e Tb^{3+} tiveram em média o mesmo comportamento. Tais comportamentos, deve-se a uma expansão da célula unitária devido a introdução do íon dopante, ou seja, dentre os dopantes utilizados neste estudo o íon Ce^{3+} (1,070 Å) é o que apresenta maior raio iônico, número de coordenação e distâncias entre seus primeiros vizinhos (conforme é visto nas Tabelas 2.1, 2.3, 2.4 e 2.7 e Figura 4.4), evidentemente apresentará os maiores valores para o volume da célula unitária. Por outro lado, os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} possuem o mesmo número coordenação (conforme é visto nas Tabelas 2.1, 2.3, 2.4 e 2.7 e Figura 4.4), com valores de raio iônico e distâncias entre seus primeiros vizinhos bem semelhantes, logo, é previsto apresentarem equivalência para o volume da célula unitária.

Observa-se também, que para todos os casos houve um aumento gradativo no volume da célula unitária conforme o aumento da concentração de lítio, indicando que mesmo com pequenas variações estequiométricas de lítio é possível ocasionar mudanças significativas na formação estrutural.

4.2 Caracterização óptica

4.2.1 Fotoluminescência-PL

Estudos presentes na literatura indicam a eficiência da utilização do $LiAl_5O_8$ como matriz hospedeira para íons Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) [8–13], a introdução desses defeitos extrínsecos no $LiAl_5O_8$ torna viável a produção de materiais com alto rendimento luminescente, capazes de emitir em comprimentos de ondas bem definidos, quando expostos à radiação ultravioleta (UV). Desta maneira, segundo *Nikhare et al.* [51] o $LiAl_5O_8$ quando dopado com íon Ce^{3+} apresenta-se como fósforo (composto emissor de Luz na faixa do visível) capaz de emitir na faixa do azul quando exposto a radiação UV . Afirma-se também, que o uso do cério em maiores concentrações proporciona um melhor rendimento luminescente. No trabalho proposto por *Singh e Gundu* [48], afirma-se que o $LiAl_5O_8$ quando dopado com Eu^{3+} e exposto a radiação UV , possui emissão intensa na região do vermelho. Por outro lado, segundo *Pitale et al.* [49], quando se utiliza o Tb^{3+} como dopante o $LiAl_5O_8$ possui grande emissão na região do verde quando exposto a mesma radiação, citada anteriormente.

Existem relatos na literatura que a co-dopagem de lítio em materiais dopados com íons Lantanídeos (Ln) apresentam mudanças significativas nas propriedades ópticas [36–43], o mesmo, é observado quando ocorre o desvio de estequiometria de lítio [20–23]. Entretanto, tais procedimentos ocorrem de modo a preservar a formação da estrutura cristalina, ou seja, tanto a co-dopagem quanto o desvio de lítio devem acontecer de modo a não modificar a estrutura cristalina. O estudo proposto por *Texeira et al.* [13] utiliza o processo de desvio de estequiometria de lítio no $LiAl_5O_8$ quando dopado com Eu^{3+} . *Texeira et al.* [13] verificou através dos espectros luminescentes obtidos no seu estudo, que o Eu^{3+} sofre redução em sua valência ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$) e esta redução se apresenta em maiores proporções para concentrações menores de lítio, concluindo que o desvio estequiométrico de lítio é um dos responsáveis por ocasionar este incidente. *Texeira et al.* [13] ainda garante uma estabilidade na obtenção do Eu^{2+} , o que faz o desvio de estequiometria um mecanismo de grande eficiência para redução da valência do európio, tendo como resultado final a obtenção de um fósforo capaz de emitir em comprimentos de onda distintos (verde/vermelho) quando exposto radiação UV .

Tomando estas informações como ponto de partida, foi realizado um estudo es-

pectroscópico do $LiAl_5O_8$ puro e dopado com íons Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} , os quais se apresentam com ou sem desvio de estequiometria de lítio. Para isto foi utilizando a técnica de Fotoluminescência (PL), descrita conceitualmente no tópico 2.7 já a metodologia utilizada apresenta-se no tópico 3.3.

4.2.2 Resultados - PL: $LiAl_5O_8$ puro

Utilizando a técnica de caracterização óptica de Fotoluminescência (PL), realizou-se uma análise espectroscópica para o $LiAl_5O_8$ puro, conforme é apresentado pela Figura 4.10.

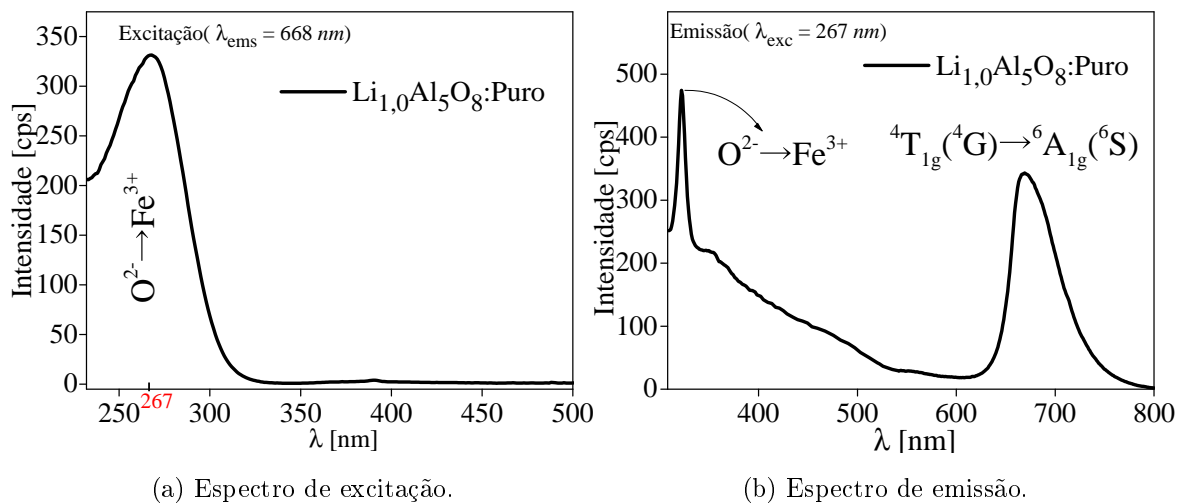


Figura 4.10: Espectroscopia fotoluminescente para o $LiAl_5O_8$ puro, verificado a temperatura ambiente.

Ao realizar uma verificação do $LiAl_5O_8$ puro, na região espectral entre 200 a 800 nm , identifica-se que o $LiAl_5O_8$ quando verificado a comprimentos de ondas pertencentes a região 615-680 nm apresenta-se com uma resposta na forma de uma banda de excitação (231-337 nm) e com comprimento de onda de maior excitação em torno $\lambda_{exc} = 267$ nm , conforme é apresentado na Figura 4.10a. Desta maneira, utilizando $\lambda_{exc} = 267$ nm verifica-se para o $LiAl_5O_8$ puro uma resposta no espectro de emissão (Figuras 4.10b) na forma de duas bandas de emissão.

Segundo Pitale *et al.* [49] tais emissões são oriundas do íon Fe^{3+} introduzido de maneira indevida. Em vista desse argumento e sabendo que o $LiAl_5O_8$ não apresenta o ferro em sua composição química, uma possível justificativa para a presença do íon Fe^{3+}

no hospedeiro, deve-se por impurezas oriundas dos reagentes utilizados na síntese do $LiAl_5O_8$ puro e dopados, conforme constatado na Tabela 3.1, a qual indica que o cloreto de Alumínio ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), Cloreto de lítio ($LiCl$), D-(+)-Glicose anidra ($C_6H_{12}O_6$) e Nitrato de Cério ($Ce(NO_3)_3$) apresentam uma pequena concentração de ferro em sua composição química.

Deste modo, nos trabalhos propostos por *Kutty e Nayak* [101], os quais afirmam que a banda de excitação observada em torno de 231-337 nm (Figura 4.10a) é ocasionada pelo processo de transferência de carga entre os íons $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ e que a banda de emissão contida na região 617-678 nm (Figura 4.10b) é devida a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ oriunda do íon Fe^{3+} . Porém os autores *Kutty e Nayak* [101] não retratam a banda de emissão observada na faixa de 308-338 nm. No entanto, segundo *G. Blasse e Grabmaier* [104] esta transição ocorre devido ao fenômeno de deslocamento *Stokes* ocasionada pela transferência de carga entre o oxigênio e ferro ².

Conforme apresentado no tópico 4.1, verifica-se através do refinamento *Rietveld* que todas as amostras produzidas neste estudo não dispuseram de fases secundárias referente a introdução do íon Fe^{3+} , o que é justificável devido a sua pequena concentração molar nos reagentes precursores, constatado na Tabela 3.1.

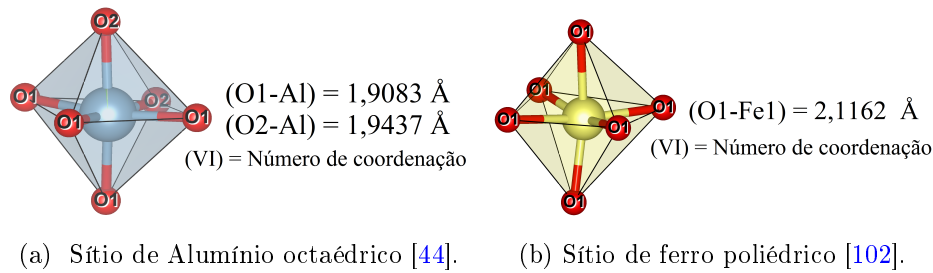


Figura 4.11: Coordenações poliédricas para o íon de Al^{3+} na matriz $LiAl_5O_8$ (a) e para o íon Fe^{3+} (b), em compostos óxidos. Assim como, suas respectivas distâncias entre os primeiros vizinhos.

Outro fator para a não formação de fases secundárias referente a esta impureza, deve-se a grande semelhança entre os ambientes químicos do íon Fe^{3+} e o íon de Al^{3+} no hospedeiro $LiAl_5O_8$ (Figura 4.11), verificando uma grande similaridade contendo o mesmo número de coordenação (*VI*) e distâncias entre os primeiros vizinhos (oxigênio) bastantes

²O deslocamento *Stokes* será apresentado de modo mais detalhado no subtópico 4.2.2

próximas. Nota-se também, que nestas condições o íon Fe^{3+} contém valor de raio iônico igual a 0,645 Å [47] apresentando grande similaridade com o íon Al^{3+} sendo 0,675 Å. Deste modo, pode-se afirmar uma fácil incorporação do Fe^{3+} em sítios octaédricos de Al^{3+} , de modo a não ocasionar mudanças significativas na estrutura cristalina do $LiAl_5O_8$.

No entanto, para se confirmar esta hipótese é necessário o uso de alguma técnica de caracterização estrutural complementar capaz de obter informações sobre a composição química do $LiAl_5O_8$. Desta maneira temos como perceptivas para trabalhos futuros realizar técnicas como Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*XPS*), Espectrometria de fluorescência de raios X (*FRX*) ou Espectroscopia por energia dispersiva (*EDS*).

4.2.3 Resultados - PL: $Li_xAl_5O_8$ puro e dopada com Ce^{3+}

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de excitação obtidos em temperatura ambiente, para o $LiAl_5O_8$ puro e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio devidamente dopada com Ce^{3+} , monitorado em $\lambda_{ems} = 327nm$.

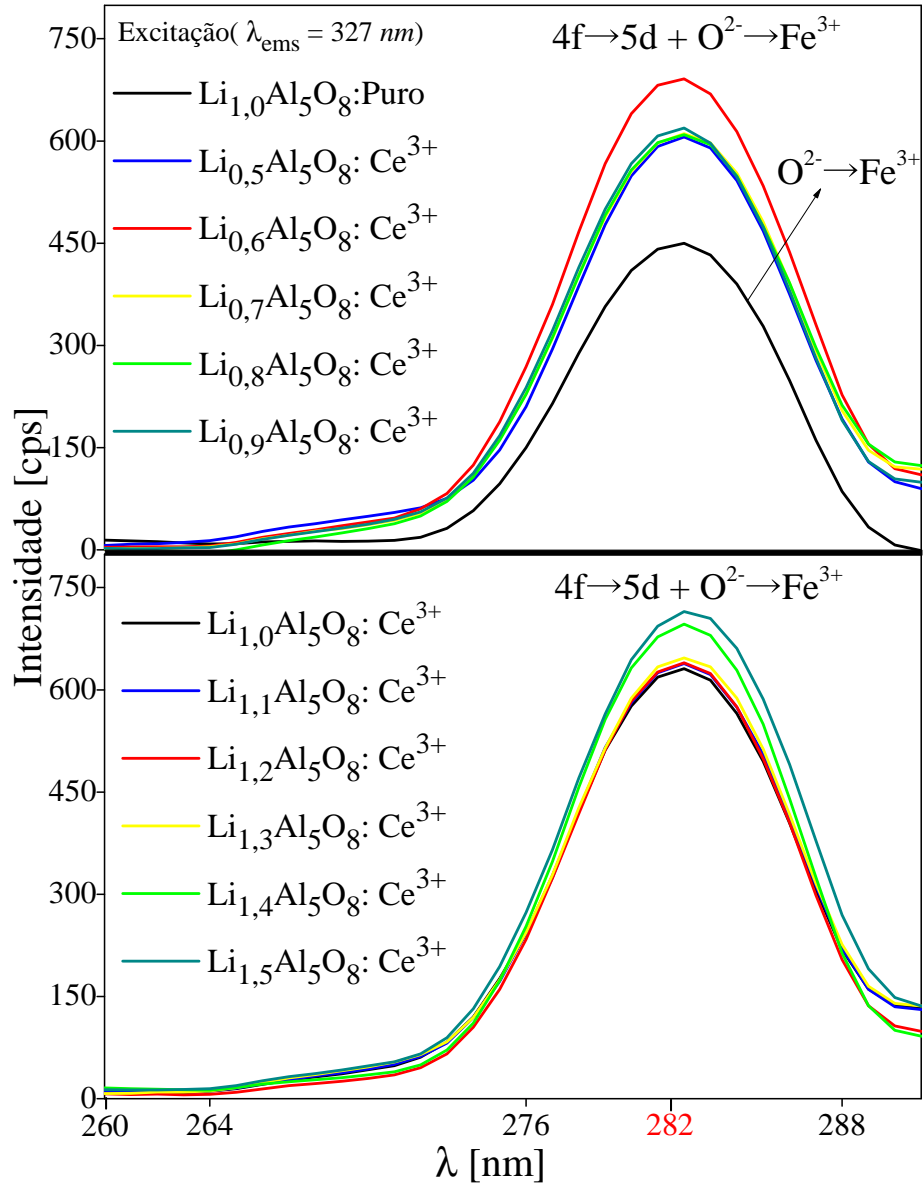


Figura 4.12: Espectro de excitação para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio dopadas com Ce^{3+} .

De acordo com os espectros de excitação presentes na Figura 4.12, nota-se que tanto $LiAl_5O_8$ puro quanto as amostras dopadas com Ce^{3+} apresentam em seus respectivos espectros uma banda larga de excitação. Portanto, conforme descrito no subtópico 4.2.2 e segundo os autores *Kutty e Nayak* [101], a banda de excitação referente ao $LiAl_5O_8$ puro observada em torno de 270-290 nm, é devidamente ocasionada pela transferência de carga entre o oxigênio e ferro ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$). Segundo os autores *Mu et al.* [8] e *Nikhare et al.* [51], a banda de excitação observada para o $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} é atribuída somente a transição $4f \rightarrow 5d$ típica do íon Ce^{3+} , a qual possui natureza permitida pela

regra de *Laporte*, devido suceder-se entre orbitais com paridades diferentes ($f-d$). Porém, é observado que tanto *Mu et al.* [8] quanto *Nikhare et al.* [51] não dispõem do espectro de excitação referente ao $LiAl_5O_8$ puro, o que leva ambos atribuírem esta excitação, como sendo ocasionada apenas por transições interconfiguracionais entre os estados eletrônicos do íon Ce^{3+} .

Como foi apresentado, o $LiAl_5O_8$ puro possui uma excitação na mesma região, mais com uma menor intensidade de excitação, indicando uma possível sobreposição desta banda de excitação em relação à banda de excitação ocasionada pela introdução do íon dopante no hospedeiro, por ser mais intensa. Deste modo, é possível admitir que a emissão ocasionada pela matriz hospedeira ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$) contribua de maneira significativa, de modo a proporcionar uma maior intensidade assim como um maior alargamento nas bandas de excitação observadas para as amostras dopadas Ce^{3+} , ou seja, a banda de excitação observadas para estas amostras se deve tanto a presença do Fe^{3+} quanto o Ce^{3+} no hospedeiro ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + 4f \rightarrow 5d$).

Através das variáveis de Largura a meia altura (largura da banda analisada) e comprimento de onda com maior intensidade de excitação, obtidos através do ajuste gaussiano nas bandas de excitação (Figura 4.12), é possível expressar o quanto a introdução do íon Ce^{3+} , assim como a mudança na estequiometria de lítio influencia no espectro de excitação.

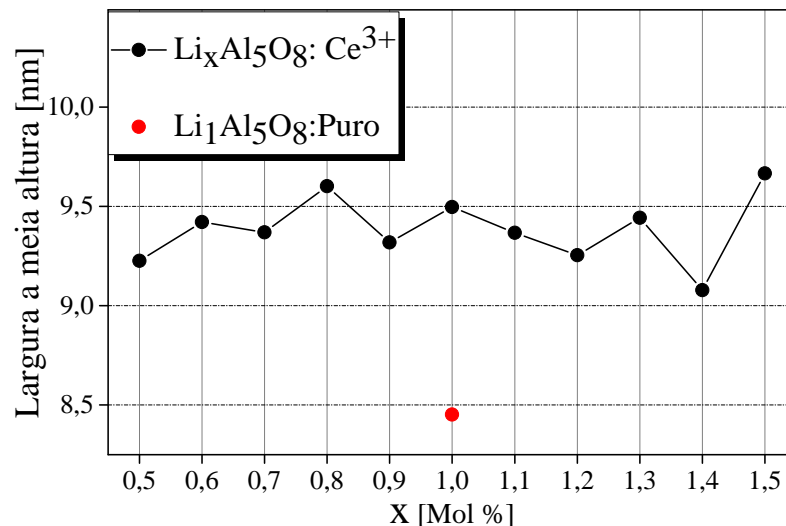


Figura 4.13: Largura a meia altura referente a banda de excitação, observado para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} em função da concentração de lítio.

Na Figura 4.13, observa-se claramente que a introdução do íon Ce^{3+} no hospedeiro $LiAl_5O_8$ ocasiona um alargamento significativo na banda de excitação, quando comparado com a banda de excitação proveniente da amostra pura. Estas medidas confirmam de maneira quantitativa a diferença entre as bandas de excitação da amostra pura e amostras dopadas com Ce^{3+} observadas nos espectros de excitação (Figura 4.12). Tal comportamento, deve-se ao aumento da intensidade da banda de excitação, já que soma a contribuição tanto da transição $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ quanto a transição $4f \rightarrow 5d$. Constatase também, que a mudança de estequiometria do lítio nas amostras dopadas não ocasionam mudanças na banda de excitação oriunda da transição $4f \rightarrow 5d$, apresentando valores de largura a meia altura bem próximos, ou seja, o desvio estequiométrico de lítio não ocasiona variações significativas para o alargamento da banda de excitação, mantendo-se praticamente o mesmo valor independente da concentração de lítio utilizada.

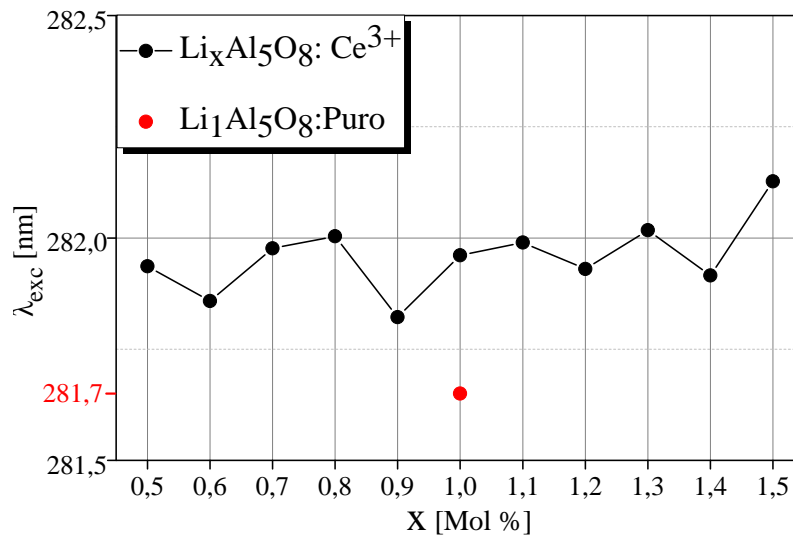


Figura 4.14: Comprimento de onda para o máximo de intensidade (λ_{exc}) referente as bandas de excitação observados para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} em função da concentração de lítio com desvio estequiométrica do lítio.

Conforme é visto na Figura 4.14, os valores referentes ao comprimento de onda com maior intensidade de excitação (λ_{exc}), apresentam-se praticamente uniforme com o aumento da concentração de lítio, indicando que o desvio na estequiometria de lítio não ocasiona de modo significativo o deslocamento das bandas de excitação obtidas (Figura 4.12). Observa-se também, uma grande equivalência entre o valor λ_{exc} obtido para o $LiAl_5O_8$ puro (281,7 nm) com o valor médio definido para todas as amostras dopadas

com Ce^{3+} ($\approx 282 \text{ nm}$). Deste modo, defini-se tanto para o $LiAl_5O_8$ puro quanto dopado Ce^{3+} , o valor de $\lambda_{exc} \approx 282 \text{ nm}$, como o mais apropriado na obtenção dos espectros de emissão, presente na Figura 4.15.

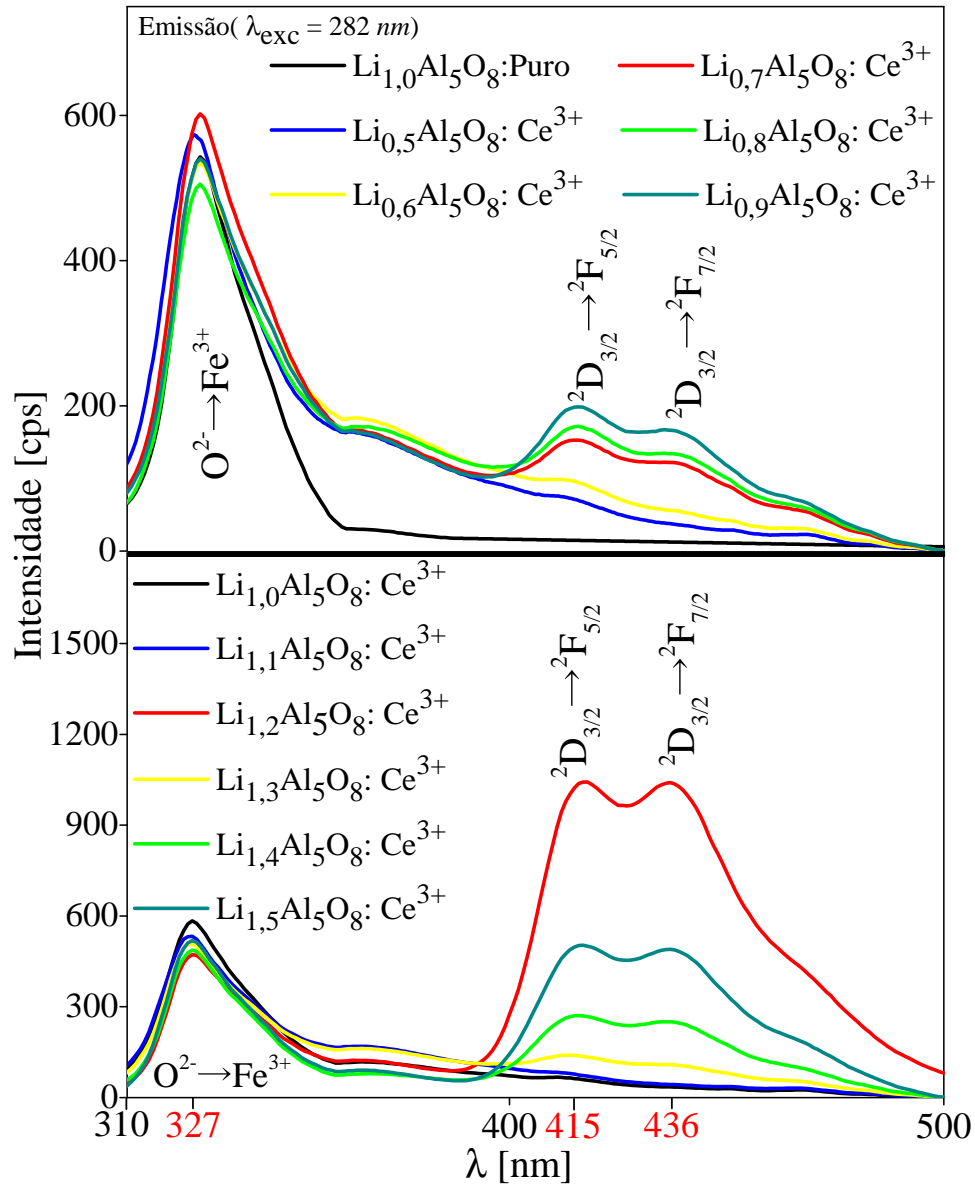


Figura 4.15: Espectro de emissão para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Ce^{3+} .

A Figura 4.15, apresenta os espectros de emissão para o $LiAl_5O_8$ puro e para as amostras com desvio de estequiometria de lítio dopada com o íon Ce^{3+} , utilizando $\lambda_{exc} = 282 \text{ nm}$ obtido através do espectro de excitação (Figura 4.12). Nota-se que tanto a amostra pura, quanto as amostras com deficiência e excesso de lítio dopadas com íon Ce^{3+} apresentam bandas de emissão, localizadas em 327 nm. Com base nas transições

observadas tanto nos espectros de excitação (Figura 4.12) quanto nos espectros de emissão (Figura 4.15), foi elaborado um esquema demonstrativo do processo de excitação e emissão do íon Ce^{3+} inserido no hospedeiro $LiAl_5O_8$, presente na Figura 4.16.

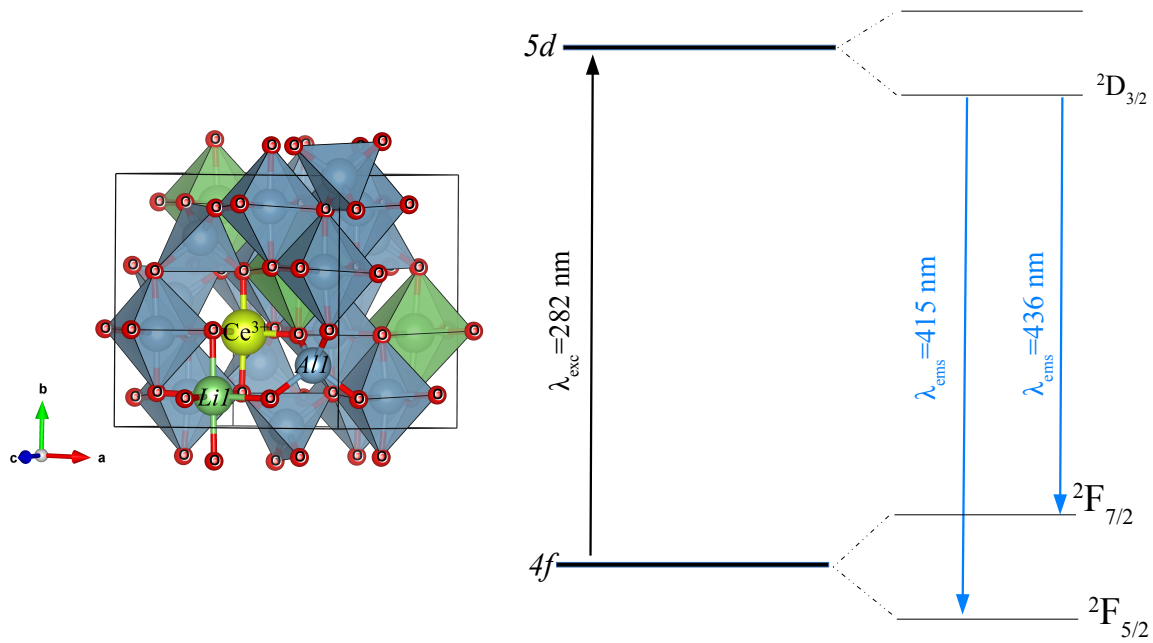


Figura 4.16: Representação da introdução do íon Ce^{3+} na matriz hospedeira $LiAl_5O_8$, inserido no sítio octaédrico de $Al2$, junto ao diagrama de transições $f-d$ do Ce^{3+} devido à influência do campo cristalino do hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste estudo.

Como apresentado no tópico 2.3 e subtópico 2.2.1, as transições observadas para o íon dopante Ce^{3+} apresentam-se como sendo interconfiguracionais entre os orbitais $5d \rightarrow 4f$. Por tanto, são permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas, apresentando bandas largas de emissão [104]. Porém, mostra-se com grande sensibilidade ao campo cristalino ocasionado pelo hospedeiro. Devido a sensibilidade ao ambiente químico, o íon Ce^{3+} dispõem para suas transições $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $7/2$ variações na região espectral, o que ocasiona um leve deslocamento no espectro de emissão. Segundo *Zhao et al.* [81] o íon Ce^{3+} quando introduzido no hospedeiro $Y_3Al_5O_{12}$ apresenta emissão na forma de uma banda larga compreendida na região 480-650 nm , por outro lado, os autores *Adachi e Nagaoka* [82] observam a emissão do íon Ce^{3+} na região 300-480 nm quando presente na matriz NaCl. Deste modo, com base nestes dois trabalhos, pode-se afirmar que as transições típicas do o íon Ce^{3+} são bastantes influenciadas pelo campo cristalino produzido pelo

hospedeiro.

No presente estudo, observa-se que a emissão do íon Ce^{3+} quando introduzido no $LiAl_5O_8$ ocorre na forma de uma banda larga compreendida na faixa espectral de 390 à 500 nm, sendo atribuída as transições $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $7/2$ típicas do íon Ce^{3+} (Figura 4.15). Por outro lado, é proposto pelos autores *Mu et al.* [8] e *Nikhare et al.* [51] que a emissão do íon Ce^{3+} quando introduzido no $LiAl_5O_8$ apresenta-se na forma de uma banda larga a cerca de 300 à 400 nm. Portanto, verifica-se uma divergência entre os resultados obtidos no presente estudo com os abordados na literatura. Porém, observa-se que os autores *Mu et al.* [8] e *Nikhare et al.* [51] não realizam uma análise espectroscópica do $LiAl_5O_8$ puro, e devido o Ce^{3+} apresentar emissão nesta região espectral (300-400 nm [82]), pode-se afirmar, que houve um equívoco por parte destes autores ao retratar tais conclusões.

Como já abordado neste estudo (subtópico 4.2.2) a matriz hospedeira ($LiAl_5O_8$) apresenta-se com respostas tanto de excitação quanto de emissão para as regiões espectrais propostas por *Mu et al.* [8] e *Nikhare et al.* [51], indicando que as bandas de emissão observadas pelos autores *Mu et al.* [8] e *Nikhare et al.* [51] é devido a introdução de impurezas (Fe^{3+}). Define-se também, que a natureza desta emissão deve-se ao fenômeno de deslocamento *Stokes*, devido a utilização de comprimentos de ondas de verificação ($\lambda_{ems} = 327\text{ nm}$) e de excitação ($\lambda_{exc} = 282\text{ nm}$) relativamente próximos, conforme descrito na Figura 4.17.

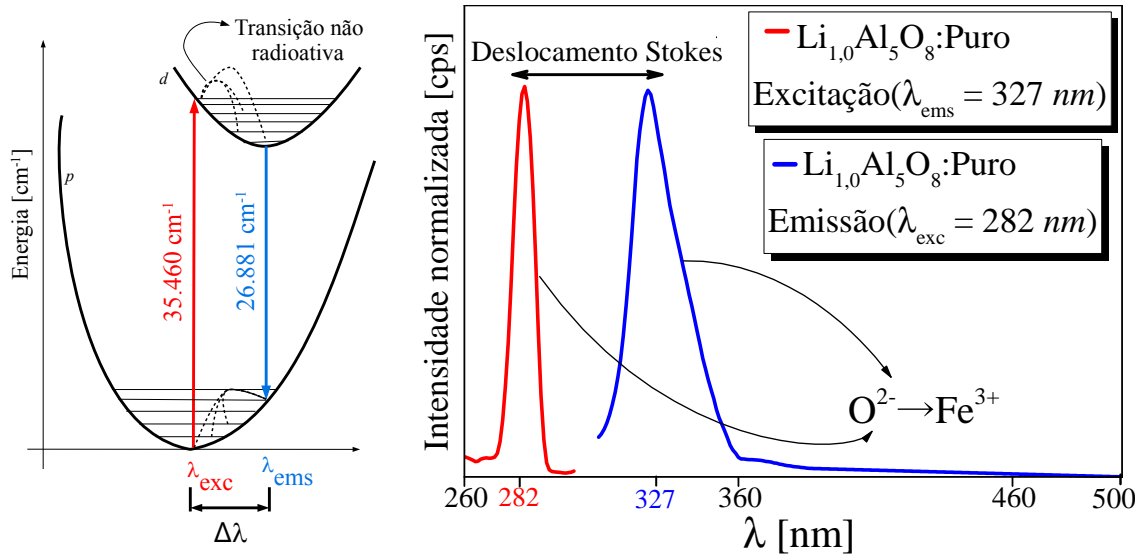


Figura 4.17: Diagrama entre os níveis de energia p e d , ilustrando os processos de emissão não radiativo, excitação e emissão referente $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ observado nos espectros de excitação e emissão do $LiAl_5O_8$ puro. Onde $\Delta\lambda$ representa o deslocamento Stokes.

Na Figura 4.17, apresenta os espectros de excitação e emissão para o $LiAl_5O_8$ puro, constata-se que as bandas de excitação e emissão apresentam-se com comprimentos de onda de maior intensidade de excitação ($\lambda_{exc} = 282 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ems} = 327 \text{ nm}$) relativamente próximos. Isto ocorre, devido os processos de excitação e emissão suceder-se em estados eletrônicos relativamente próximos. Deste modo, as transições não radioativas (relaxação cruzada) que ocorrem entre os estados intermediários de menos energia no mesmo orbital, fazem com que haja uma pequena desproporção de energia entre estes processos. Em outras palavras, dado a excitação do elétron para o estado de maior energia (d), este sofre uma transição não radioativa para estados intermediários de menos energia no mesmo orbital, em seguida, este decai de maneira radioativa para um nível acima do original (p) que retorna de modo não radioativo para o estado inicial, tendo como resultado final uma emissão com menor energia que a incidente (Figura 4.17). Logo, esta diferença entre a energia de excitação e emissão é definida como deslocamento *Stokes*. Portanto, a partir destes fundamentos é possível afirmar que a banda de emissão observada em torno de 300-360 nm para a amostra pura e todas as amostras dopadas com Ce^{3+} , deve-se à transferência de carga entre o oxigênio e ferro ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$) no hospedeiro $LiAl_5O_8$, ocasionada pelo fenômeno de deslocamento *Stokes*.

Como já apresentado, ao contrário dos trabalhos de *Mu et al.* [8] e *Nikhare et*

al. [51], constata-se no presente estudo a existência de uma banda de emissão compreendida em 390-500 nm (Figura 4.15). Segundo Kuttly e Nayak [101] o íon Fe^{3+} não apresenta emissão para a região de 390-500 nm, logo, é permitido assegurar que a mudança em torno do íon Fe^{3+} devido à mudança de estequiometria de lítio não proporcionará uma possível emissão para esta região (390-500 nm). Deste modo, é possível afirmar que a presença da banda larga de emissão (390-500 nm) é proveniente das transições interconfiguracionais ($5d \rightarrow 4f$) do íon Ce^{3+} , resultante da perturbação do campo cristalino, constatando claramente dois picos de emissão atribuídas as transições ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$, apresentando comprimento de onda com maior intensidade de emissão em torno de ~ 415 nm e ~ 436 nm, respectivamente.

Por outro lado, observa-se que a variação de estequiometria de lítio no $LiAl_5O_8$ ocasiona uma mudança significativa na forma e intensidade das bandas de emissão referente as transições ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$, indicando que a falta ou excesso de lítio influencia de maneira quantitativa na formação do ambiente químico em torno do íon dopante. Porém, nota-se que as amostras com estequiometria de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,1 apresentam uma baixa intensidade de emissão para estas transições, constata-se que para estas condições, há uma menor eficiência luminescente para o $LiAl_5O_8$ quando dopado com Ce^{3+} , possivelmente ocasionada pelo desfavorecimento da mudança de simetria entorno do dopante, proporcionando uma fraca perturbação do campo cristalino sobre o Ce^{3+} .

Desta maneira, partindo desta suposição, fica evidente a impossibilidade de observação das transições ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$ nos estudos propostos por Mu et al. [8] e Nikhare et al. [51], pelo fato de ambos utilizarem estequiometria igual 1,0 de lítio em seus trabalhos. Observa-se também, que para valores de estequiometria de lítio diferente de 0,5; 1,0 e 1,1, as transições ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$ apresentaram relativamente uma boa intensidade de emissão, em especial a amostra com concentração de lítio igual a 1,3, indicando que para esta estequiometria de lítio o $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} apresenta-se com melhor eficiência luminescente.

Com base nos espectros de emissão para o $LiAl_5O_8$ dopados com Ce^{3+} (Figura 4.15) foi possível obter o diagrama de cromaticidade (Figura 4.18). Na qual, expressa de maneira quantitativa a emissão do material levando em consideração a influência de todas as bandas presentes no espectro de emissão. Devido a grande desordem dos valores observados para as coordenadas de cromaticidade, nos quais os resultados obtidos não

seguem um padrão desejável para pequenas diferenças de concentrações de lítio, será tido para esta análise apenas as amostras com maiores diferenças estequiométricas de lítio (0,5; 1,0 e 1,5) e amostra na qual apresentou a maior intensidade de emissão (1,2).³.

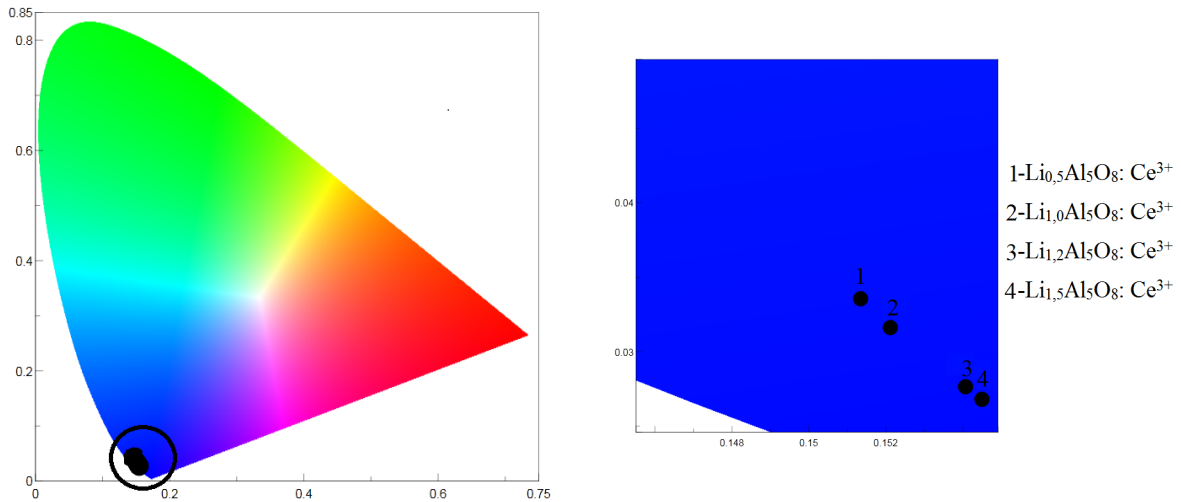


Figura 4.18: Diagrama de cromaticidade obtido para o $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} de concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0; 1,2 e 1,5 Mol %.

De acordo com o diagrama de cromaticidade presente na Figura 4.18, nota-se que tanto o $LiAl_5O_8$ puro quanto dopado com Ce^{3+} apresentam-se com emissão na região de cor azul, observa-se que todos as amostras se apresentam com coordenada de cromaticidade na região espectral do azul. Porém, com o aumento da concentração de lítio o $LiAl_5O_8$ dopado apresenta um leve deslocamento para a região de cor do azul mais intensa, em especial as amostras com estequiometria 1,2 e 1,5 de lítio.

No entanto, é tido como possível argumento justificativo para tais alternâncias de coordenadas de cromaticidades observadas na Figura 4.18, como sendo ocasionadas pelas modificações nas formas da banda de emissão, devidamente motivadas pelo desvio estequiométrico de lítio no $LiAl_5O_8$.

³ É tido no Apêndice 6.1.4 o diagrama de cromaticidade para todas as amostras

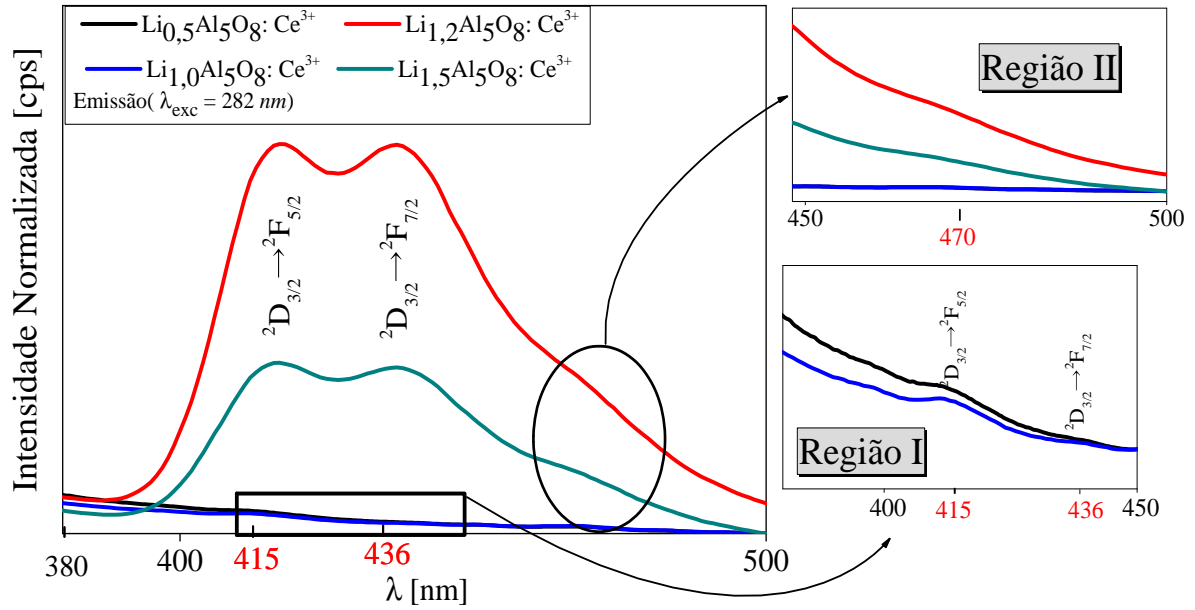


Figura 4.19: Espectro de emissão normalizado do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} com concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0, 1,2 e 1,5 Mol %.

Este fato é constatado ao realizar uma análise qualitativa do espectro de emissão com sua intensidade normalizada, presente na Figura 4.19. Desta maneira, constata-se que há uma mudança na formação espectral devido as bandas de emissões atribuídas as transições $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, indicando mudanças no campo cristalino. As amostras com estequiometria iguais a 0,5 e 1,0 apresentam-se com coordenadas de cromaticidade na região do azul menos intenso isto ocorre devido a transição $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ apresentar uma maior intensidade de emissão em relação a transição $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Região I), outro fator que possivelmente ocasionada estas diferenças é a não emissão na região de 450 a 500 nm (Região II), o que resulta nos deslocamentos de cromaticidade observados para estas estequiometrias.

Para as amostras que possuem concentrações de lítio iguais a 1,2 e 1,5 Mol % as quais apresentam as melhores emissões referentes as transições $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Figura 4.19) típicas do íon dopante Ce^{3+} (Região I), ou seja, uma melhor eficiência do campo cristalino. Por outro lado, observa-se se que diferentemente dos espectros de emissão das amostras com estequiometrias 0,5 e 1,0 as amostras com estequiométricas 1,2 e 1,3 verifica-se um ombro (Região II) na banda de emissão, o que ocasiona o deslocamento nas coordenadas de cromaticidade para a região do azul mais intenso (Figura 4.18). Este ombro de emissão, está relacionado com a formação de mais de uma simetria ao redor do

íon Ce^{3+} .

Em vista dos resultados retratados tanto neste subtópico quanto nos subtópicos 4.1.1 e 4.1.2, pode-se afirmar que o desvio estequiométrico de lítio assim como a introdução do íon dopante (Ce^{3+}) não ocasionaram mudanças de grande relevância nas propriedades estruturais do $LiAl_5O_8$. Por outro lado, pode-se afirmar que a variação da estequiometria de lítio proporciona de maneira significativa mudanças nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ quando dopado com Ce^{3+} . Tendo como resultado materiais com o mesmo padrão estrutural, capazes de emitir em diferentes faixas de cores na região do azul, quando expostos a radiação ultravioleta.

4.2.4 Resultados - PL: $Li_xAl_5O_8$ puro e dopada com Eu^{3+}

Como foi apresentado no tópico 2.3 e subtópico 2.2.2 o espectro emissão referente ao íon dopante Eu^{3+} apresentam transições proibidas pelas regras de seleção (subtópico 2.3.3) em especial a regra de *Laporte*, devido ocorrerem no mesmo orbital ($f-f$) [103]. No entanto, quando o íon Eu^{3+} sofre influência do campo cristalino a regra de *Laporte* passa a ser relaxada de modo a ocorrer transições em regiões espectrais bem definidas e com formato de bandas estreitas [103]. Tais transições possuem caráter de dipolo elétrico (DE) e magnético (DM) [103].

Na Figura 4.20 são apresentados os espectros de excitação obtidos em temperatura ambiente, para o $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Eu^{3+} .

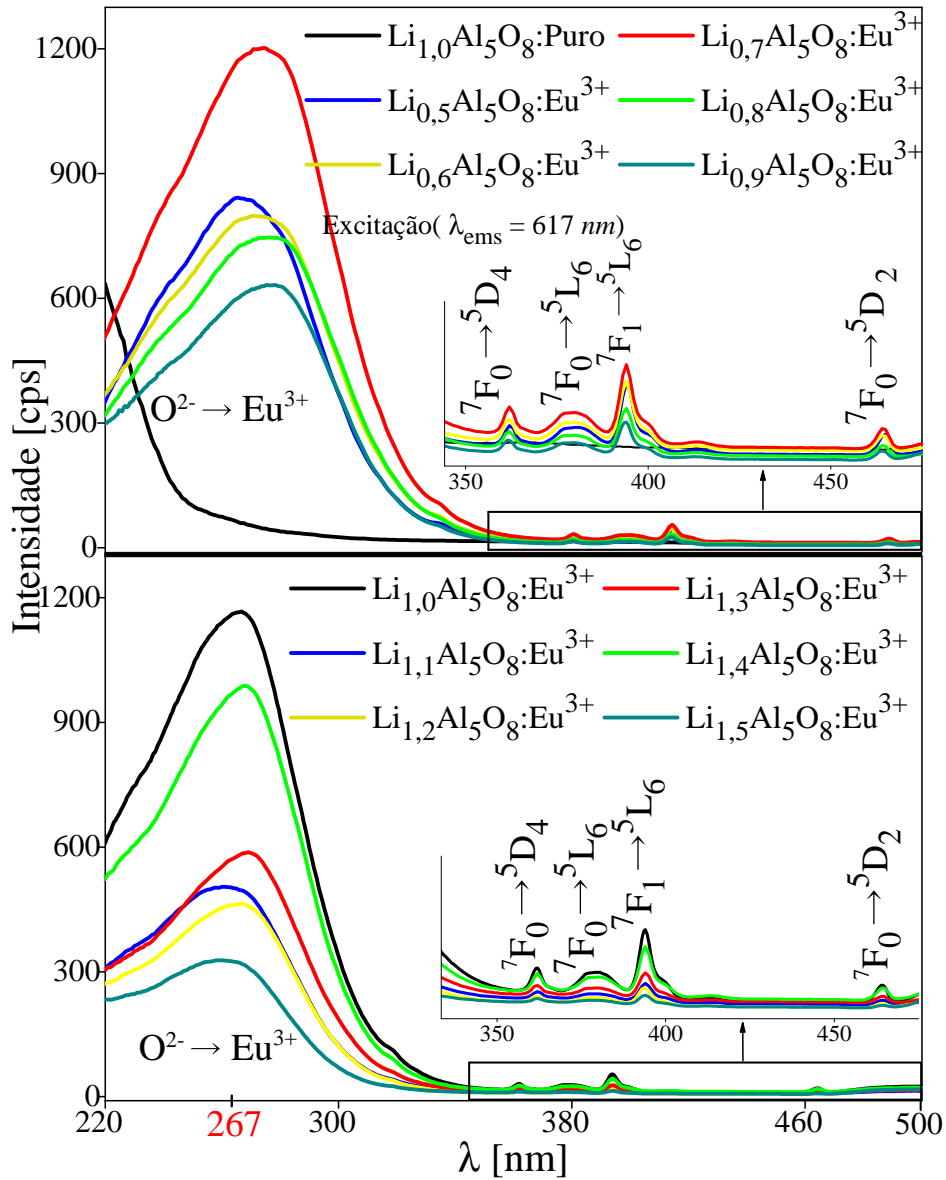


Figura 4.20: Espectro de excitação para as amostras $\text{Li}_x\text{Al}_5\text{O}_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Eu^{3+} , monitorado em $\lambda_{\text{ems}} = 617 \text{ nm}$.

Observa-se, que o espectro de excitação obtido para o LiAl_5O_8 puro não apresenta reposta quando submetido a $\lambda_{\text{ems}} = 617 \text{ nm}$. Por outro lado, quando o íon Eu^{3+} é introduzido no LiAl_5O_8 , nota-se o surgimento de uma transição na forma de uma banda larga com alto valor de intensidade, assim como transições na forma de bandas estreitas e de baixas intensidades (Figura 4.20).

Portanto, segundo os autores *Singh e Rao* [48], a banda larga de excitação observada na faixa espectral 210-345 nm, para todas as amostras dopadas com Eu^{3+} é ocasionada pelo processo de transferência de carga entre o oxigênio e európio ($\text{O}^{2-} \rightarrow$

Eu^{3+}). Por outro lado, as quatro bandas estreitas e de baixas intensidades, observadas em torno de 360, 379, 393 e 464 nm são atribuídas as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_4$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ respectivamente, que correspondem as transições $4f-4f$ características do íon Eu^{3+} , todas ocasionadas por dipolo elétrico (DE), sendo a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^7L_2$ a mais intensa no espectro de excitação na região ultravioleta\Visível (UV\vis) dentre as transições típicas do íon Eu^{3+} , devido a sua alta sensibilidade ao campo cristalino [103].

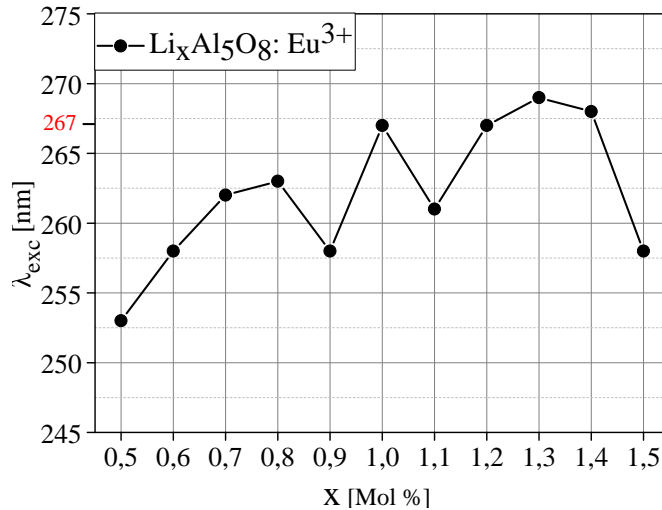


Figura 4.21: Comprimento de onda com maior intensidade (λ_{exc}), referente aos espectros de excitação do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} , em função da concentração de lítio.

A Figura 4.21, apresenta o comprimento de onda com maior intensidade de excitação (λ_{exc}), em função do desvio estequiométrico do lítio. Verifica-se que o λ_{exc} apresenta em média um crescimento de valores quase uniforme. No entanto, é constatado pequenas variações dos valores de λ_{exc} conforme a estequiometria de lítio, ou seja, a variação da concentração de lítio ocasiona uma mudança na simetria local do íon dopante (ambiente químico), de modo a proporcionar o deslocamento do λ_{exc} e variações da intensidade e alargamento das bandas de excitação, o que de fato é constatado na Figura 4.20, onde claramente observa-se as mudanças nos espectros de excitação para as amostras dopadas com Eu^{3+} . Desta maneira, será tido como parâmetro ideal na obtenção dos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ puro e para as amostras com desvio de estequiometria de lítio dopada com Eu^{3+} , o $\lambda_{exc} = 267 \text{ nm}$, referente a amostra com concentração de lítio igual 1,0 Mol % dopada com Eu^{3+} , a qual é estequiometricamente balanceada e apresenta a maior intensidade na banda ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) de excitação dentre todas as amostras dopadas.

A Figura 4.22, apresenta os espectros de emissão para o $LiAl_5O_8$ puro e para as amostras com desvio de estequiometria de lítio dopada com o íon Eu^{3+} , utilizando $\lambda_{exc} = 267 \text{ nm}$ obtido através do espectro de excitação (Figura 4.20).

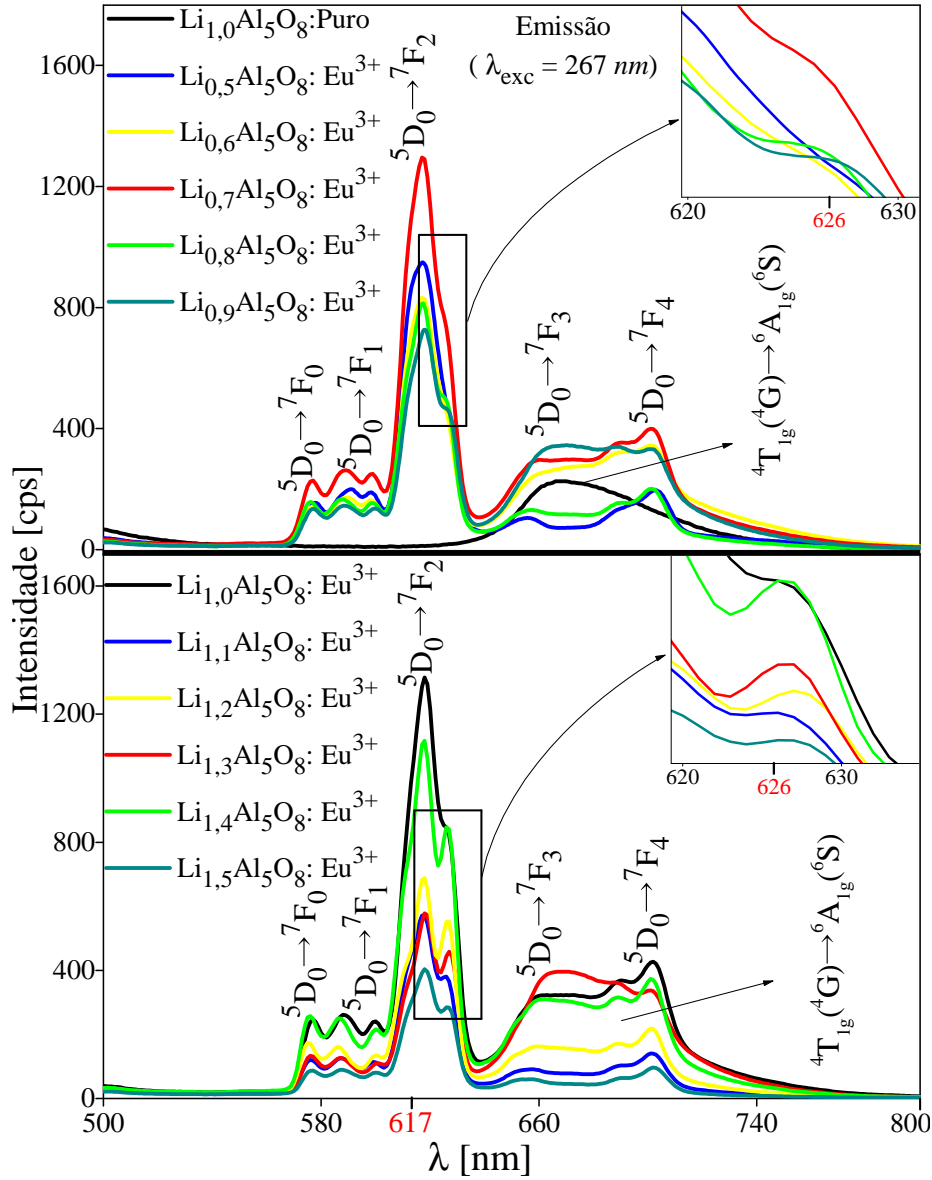


Figura 4.22: Espectro de emissão para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Eu^{3+} .

De acordo com a Figura 4.22, nota-se que tanto a amostra pura, quanto as amostras com deficiência e excesso de lítio dopadas com íon Eu^{3+} apresentam bandas de emissão. O esquema presente na Figura 4.23, demonstra um esboço para o diagrama do processo de excitação e emissão do íon Eu^{3+} quando inserido no hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste trabalho e presente nas Figuras 4.20 e 4.22.

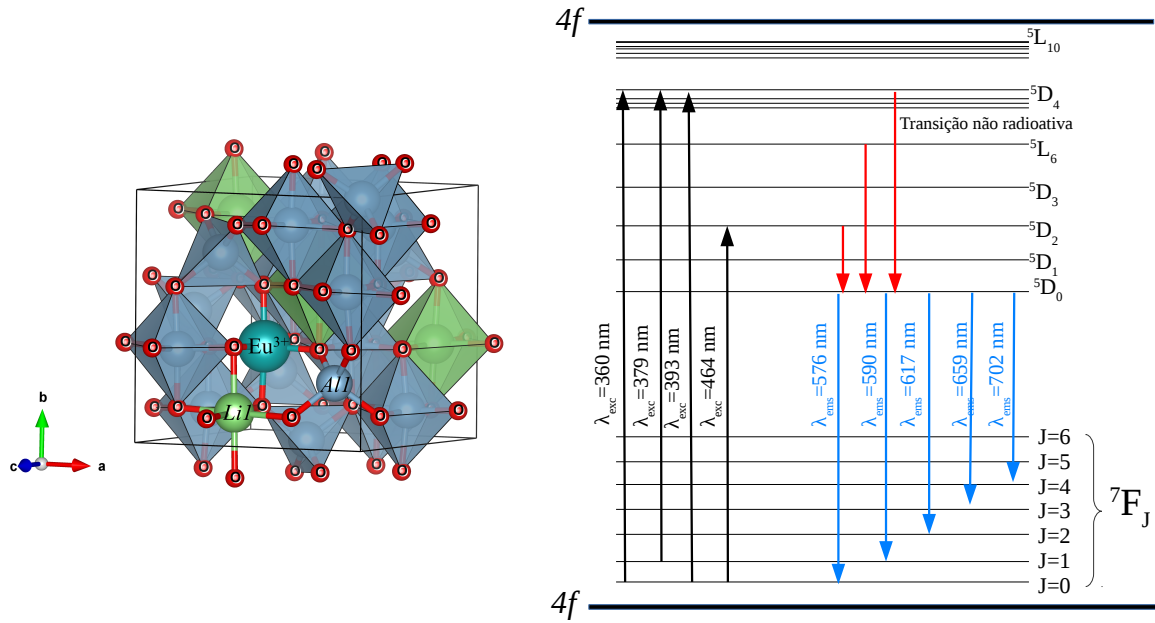


Figura 4.23: Representação da introdução do íon dopante Eu^{3+} na matriz $LiAl_5O_8$, inserido no sítio octaédrico de $Al2$, junto ao diagrama de transições $f-f$ do íon Eu^{3+} quando submetido ao campo cristalino do hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste estudo.

Segundo *Shu W.et al.* [9] e *Kutty T.R.N. e M. Nayak (1999)* [101], a banda larga de emissão observada para a amostra pura na região 621-760 nm, é devidamente ocasionada pela transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ referente ao íon Fe^{3+} , introduzido através de impurezas contidas nos reagentes no ato do processo de síntese ⁴.

Já o espectro de emissão obtido para as amostras dopadas, apresentaram cinco transições características do íon Eu^{3+} , sendo elas:

- i) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ - Proibida pelas regras de seleção, alguns autores atribuem este processo de emissão devido à mistura de J ou à mistura de transferência de carga nas funções de configuração $4f^6$, uma vez que a sua existência depende fortemente ao ambiente químico [103]. Por ser uma transição não-degenerada ($J=0$) é admitido apenas um único pico de emissão na faixa 570-585 nm, o que indica a existência de apenas um único sítio de simetria em torno do íon Eu^{3+} [48, 103]. Deste modo, pode-se afirmar que a variação estequiométrica do lítio não ocasiona o surgimento de sítios não-equivalentes em torno do íon dopante Eu^{3+} no hospedeiro $LiAl_5O_8$. Por outro lado,

⁴Este processo foi discutido de maneira mais detalhada no subtópico 4.2.2.

o desvio estequiométrico de lítio provoca mudanças na intensidade, assim como, um pequeno deslocamento no comprimento de onda de maior intensidade do espectro de emissão.

- ii) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - Permitida por dipolo magnético (MD) e pela regra de *Laporte*, é relativamente insensível ao ambiente químico, o que a torna uma transição referência para análises de simetria local do íon Eu^{3+} . Por ter $J=1$, o estado fundamental apresenta degenerescência igual $2J+1 = 3$, deste modo, é tido para esta transição três picos de emissão característico na faixa espectral $584 - 604 \text{ nm}$, na forma de bandas estreitas e com baixas intensidades. Dessa maneira, constata-se que os espectros de emissão presentes na Figura 4.22 apresentaram claramente dois picos de emissão bem definidos. No entanto, houve necessidade de realizar uma deconvolução do pico com maior largura, constatando assim, a presença da terceira transição, (ver Apêndice 6.1.1).
- iii) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ - Possui caráter DE , observada na faixa espectral $610-630 \text{ nm}$ apresentando-se com maior intensidade de emissão em torno de $\sim 617 \text{ nm}$. Por ser considerada a mais influenciada pelo ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} (transição hipersensível), apresenta-se dentre as transições de caráter DE com maior valor de intensidade de emissão, o mesmo é observado em relação a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (DM) indicando que o íon Eu^{3+} ocupa sítio sem centro de inversão [104]. Por ter $J=2$, contém degenerescência igual cinco, logo não foi possível observar as cinco transições características. Por outro lado, observa-se claramente o desdobramento do nível 7F_2 a medida que ocorre o aumento da concentração de lítio, o que demonstra a influência do lítio na formação do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} . Portanto, através da expressão $F_{ant} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}$, realizou-se uma análise quantitativa de como quanto o desvio de estequiometria de lítio modifica o ambiente em torno do íon dopante levando em consideração as transições de menor (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) e maior (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) sensibilidade ao ambiente químico, definida neste estudo como anti-simetria (F_{ant}) [103]. Logo, para esta análise calcula-se o valor de F_{ant} de duas formas, a primeira utilizando os valores de maiores intensidade dos picos de emissão referente a transição (Figura 4.24a), já para a segunda forma, os valores foram obtidos integrando as áreas referentes as bandas de emissão das transições em questão (Figura 4.24b).

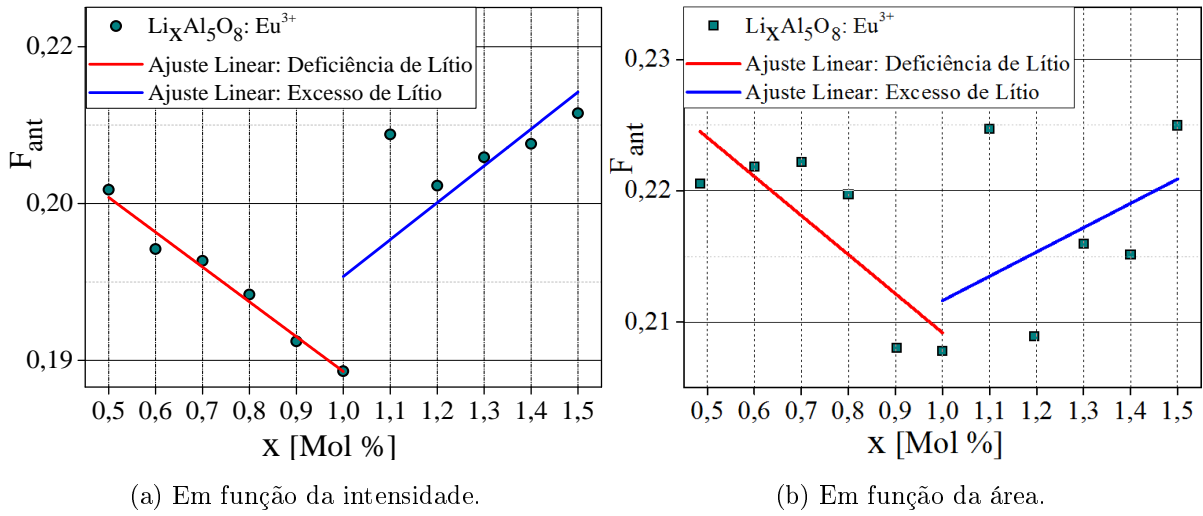


Figura 4.24: Razão entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopados com Eu^{3+} .

De acordo com os gráficos presente na Figura 4.24, nota-se que os valores obtidos tanto na análise feita em função da intensidade quanto na análise feita usando o valor da área integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$, apresentam comportamentos bastante semelhantes. Deste modo, observa-se para ambos os casos, dois tipos de comportamento, o primeiro exhibe uma diminuição no valor do F_{ant} na faixa 0,5 – 1,0 Mol % conforme o aumento da concentração do lítio. Já o segundo comportamento, dá-se na faixa 1,0 – 1,5 Mol % apresentando para os dois casos um aumento no valor de F_{ant} a medida que ocorre o aumento da concentração de lítio. Portanto, pode-se afirmar com base no F_{ant} , que as amostras com concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,1 e 1,5 Mol % apresentam baixas simetrias em torno do íon Eu^{3+} , sendo que para estas concentrações observou-se uma baixa intensidade luminescente, dentre todas as amostras produzidas. Por outro lado, é tido que a amostra com concentração de lítio igual a 1,0 Mol % verifica-se o menor valor do F_{ant} , ou seja, nestas condições verifica-se alta simetria em torno do íon Eu^{3+} sendo que para esta concentração, observou-se a melhor luminescência.

- iv) $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ - Proibida pela regra de *Laporte* é ocasionada por dipolo elétrico (DE). Possui intensidade de emissão relativamente baixa, apresenta estado fundamental com degenerescência igual $2J+1 = 7$, por ter $J=3$ [103]. De acordo com os espectros

de emissão (Figura 4.22), constata-se que independente da concentração de lítio esta transição apresenta-se na forma de bandas estreitas e baixa intensidade de emissão, exibindo comprimento de onda com maior intensidade de emissão em torno $\sim 655 \text{ nm}$. Nota-se também uma grande influência da matriz hospedeira (LiAl_5O_8), ocasionada pela transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$, devido a incorporação do ferro na forma de contaminante.

- v) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ - Ocasionada por *DE* é proibida pela regra de *Laporte*. Apresenta-se com baixa intensidade de emissão e forma de banda estreita. Por outro lado, possui grande influência do ambiente químico mas não é considerada hipersensível ao ambiente químico [103]. Deste modo, é tido como resultado para esta transição picos bastante influenciados pelo hospedeiro como é observado nos espectros de emissão, presente na Figura 4.22. No entanto, observa-se que a mudança estequiométrica de lítio modifica a forma da banda de emissão, mas preserva o comprimento de onda com maior intensidade $\sim 703 \text{ nm}$, como é visto na Figura 4.25.

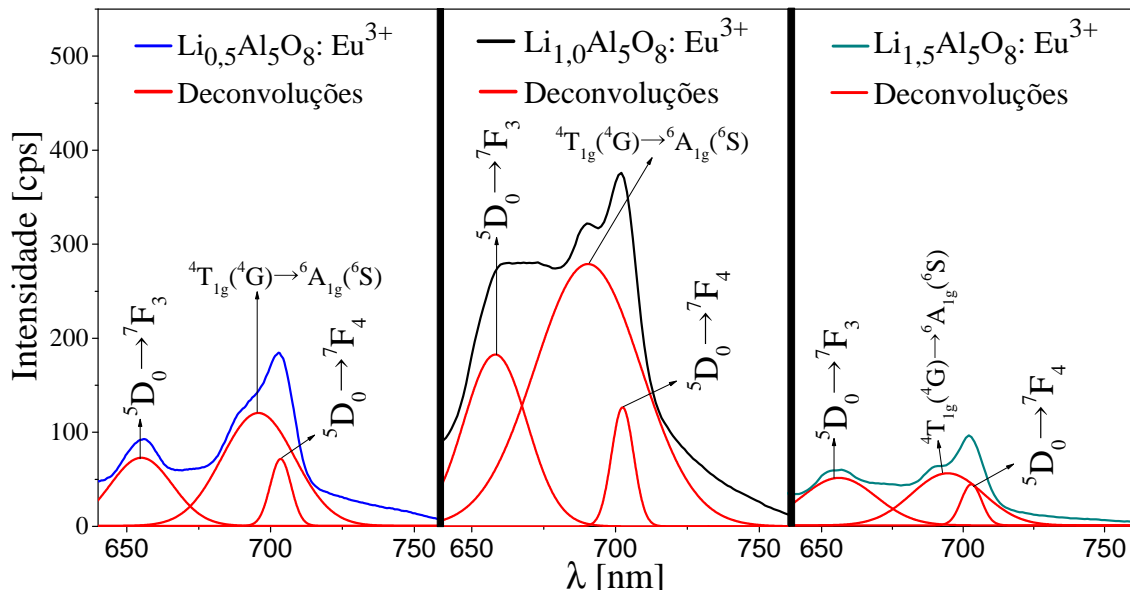


Figura 4.25: Bandas de emissão referente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$, obtidas através da convolução da faixa espectral 640-750 nm pertencente aos espectros de emissão do LiAl_5O_8 dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %.

De acordo como o gráfico presente na Figura 4.25, o qual apresenta deconvoluções

feitas na faixa espectral em torno de 640-760 nm, referentes aos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %, nota-se que tanto a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ quanto a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ sofrem grande influência da banda de emissão ocasionada pelo hospedeiro, sendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ a mais afetada devido a sua alta sensibilidade ao ambiente químico [103]. Observa-se também, mudanças na intensidade de emissão conforme o valor estequiométrico de lítio, possivelmente ocasionado pela mudança de simetria em torno do íon dopante Eu^{3+} e do íon Fe^{3+} (introduzido por impurezas). Logo, é possível afirmar que para a concentração 1,0 Mol % de lítio, é tido uma simetria mais propícia em torno dos íons Eu^{3+} e Fe^{3+} ocasionando uma melhor eficiência luminescente quando comparado as outras condições de estequiometria de lítio, tais informações enfatizam o que foi proposto para análise de anti-simetria (Figura 4.24), na qual, constatou-se que para a concentração de 1,0 Mol % de lítio foi obtido o menor valor para o F_{ant} , o que indica a melhor simetria.⁵

A partir do espectro de emissão (4.22) foi possível obter o diagrama de cromaticidade, na qual expressa de maneira quantitativa a emissão do material levando em consideração a influência de todas as bandas presentes no espectro de emissão. Devido a grande desordem dos valores observados para as coordenadas de cromaticidade, os resultados obtidos não seguem um padrão desejável para pequenas diferenças de concentrações do lítio. Será tido para esta análise apenas as amostras com maiores diferenças estequiométricas de lítio, ou seja, as amostras com concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %⁶.

⁵ Deconvoluções para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ referente a todas as amostras estão presente no Apêndice 6.1.2

⁶No entanto, é tido no Apêndice 6.1.5 o diagrama de cromaticidade contendo todas as medidas obtidas para o $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+}

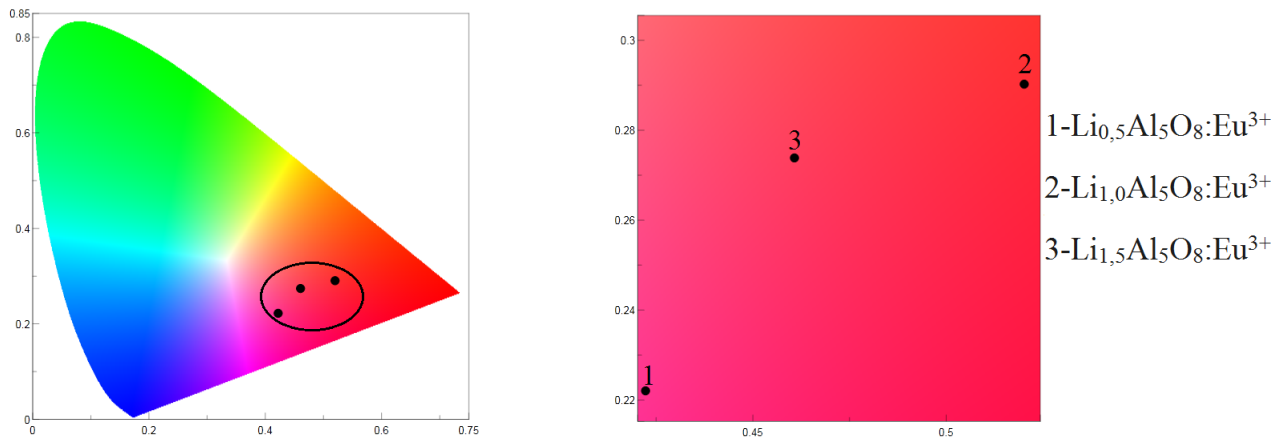


Figura 4.26: Diagrama de cromaticidade, para o comprimento de onda de emissão do LiAl_5O_8 dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %.

De acordo com o diagrama de cromaticidade presente na Figura 4.26, nota-se, que a amostra com estequiometria 1,0 apresenta emissão na faixa do vermelho, já as amostras com maior deficiência (0,5) e com maior excesso (1,5) de lítio apresentam um deslocamento tendendo para a faixa de cor rosa. Este fato pode esta associado as mudanças na forma da banda de emissão, como e visto na Figura 4.27.

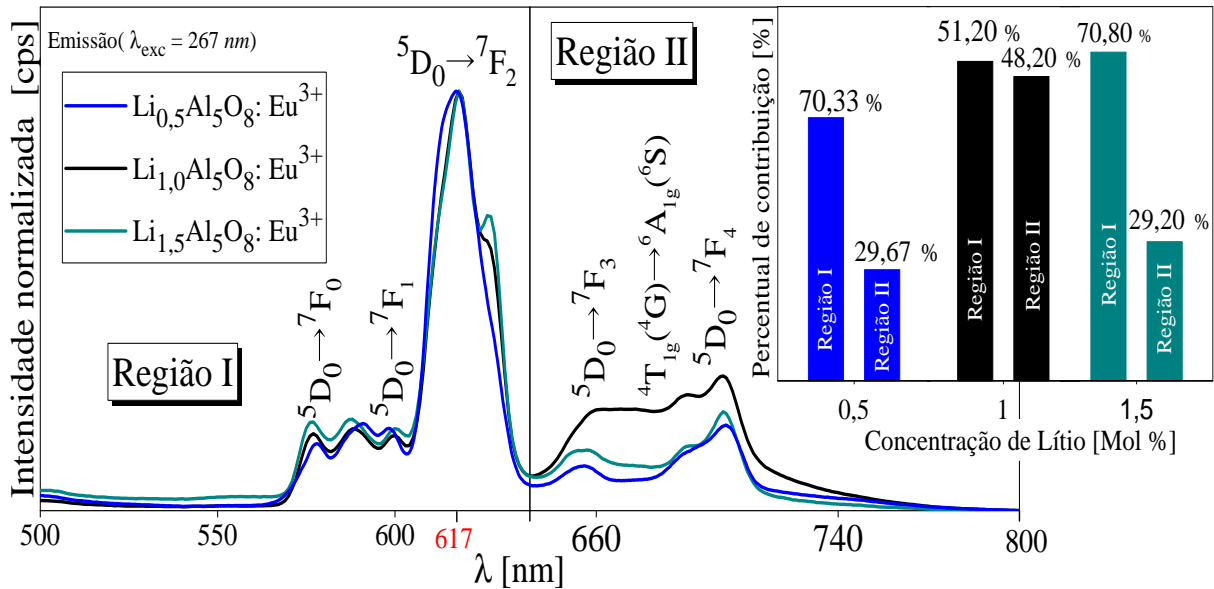


Figura 4.27: Percentual de contribuição para cada transição obtidos apartir do gráfico da normalizado da intensidade para os espectros de emissão do LiAl_5O_8 dopado com Eu^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0 e 1,5 Mol %.

Conforme é observado na Figura 4.27, constata-se que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ presente na *Região I*, por ser hipersensível ao ambiente químico assim como as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ contidas na *Região II*, por serem altamente perturbadas pela transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ que por sua vez é bastante influenciada pela simetria local em torno do íon Fe^{3+} , apresentam as maiores mudanças na intensidade e forma da banda de emissão conforme a variação estequiométrica de lítio.

Observa-se, que as amostras com maior deficiência (0,5) e com maior excesso (1,5) de lítio, apresentam para a *Região II* uma baixa contribuição na formação do espectro de emissão total, cerca de 29,67 % e 29,72 %, respectivamente. Por outro lado, é tido para a *Região I* mais de 70 % de contribuição espectral para ambos os casos, o que devidamente provoca o deslocamento das coordenadas de cromaticidade para a faixa de cor rosa (603-616 nm). Observa-se também, que as amostras com concentrações 0,5 Mol % e 1,5 Mol % de lítio, apresentam uma pequena diferença nas coordenadas de cromaticidade, mesmo apresentando uma grande semelhança no valor percentual de contribuição no espectro de emissão, isto ocorre, devido ao espectro de emissão da amostra com maior concentração de lítio (1,5 Mol %) apresentar um desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, claramente observado na Figura 4.27 em torno de 626 nm. Em vista disso, a emissão observada para esta transição exibe um deslocamento para a direita na faixa espectral, conseqüentemente ocorre uma mudança nas coordenadas de cromaticidade, na qual, emissão passa a ser observada na faixa de cor vermelho-alaranjado (617-620 nm).

Para a amostra com estequiometria de lítio igual 1,0 constata-se uma grande equivalência do percentual de contribuição entre as *Regiões I* e *II* (Figura 4.27), o que determina uma compensação de intensidade de emissão dentre as regiões, induzindo a emissão característica do íon Eu^{3+} na faixa de cor do vermelho [103].

Tendo em vista os resultados retratados tanto neste subtópico quanto nos subtópicos 4.1.1 e 4.1.2, é factível afirmar que tanto o desvio estequiométrico de lítio quanto introdução do íon dopante Eu^{3+} no hospedeiro $LiAl_5O_8$ não ocasionou mudanças de grande relevância em suas propriedades estruturais. Por outro lado, pode-se afirmar que a variação da estequiometria de lítio proporciona de maneira significativa mudanças nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ quando dopado com Eu^{3+} . Tendo como resultado materiais com a mesmo padrão estrutural, capazes de emitir em faixas de cores distintas, quando expostos a radiação ultravioleta.

4.2.5 Resultados - PL: $Li_xAl_5O_8$ puro e dopada com Tb^{3+}

Na Figura 4.28 são apresentados os espectros de excitação obtidos em temperatura ambiente, para o $LiAl_5O_8$ puro e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio devidamente dopada com Tb^{3+} , monitorado em $\lambda_{ems} = 544 \text{ nm}$.

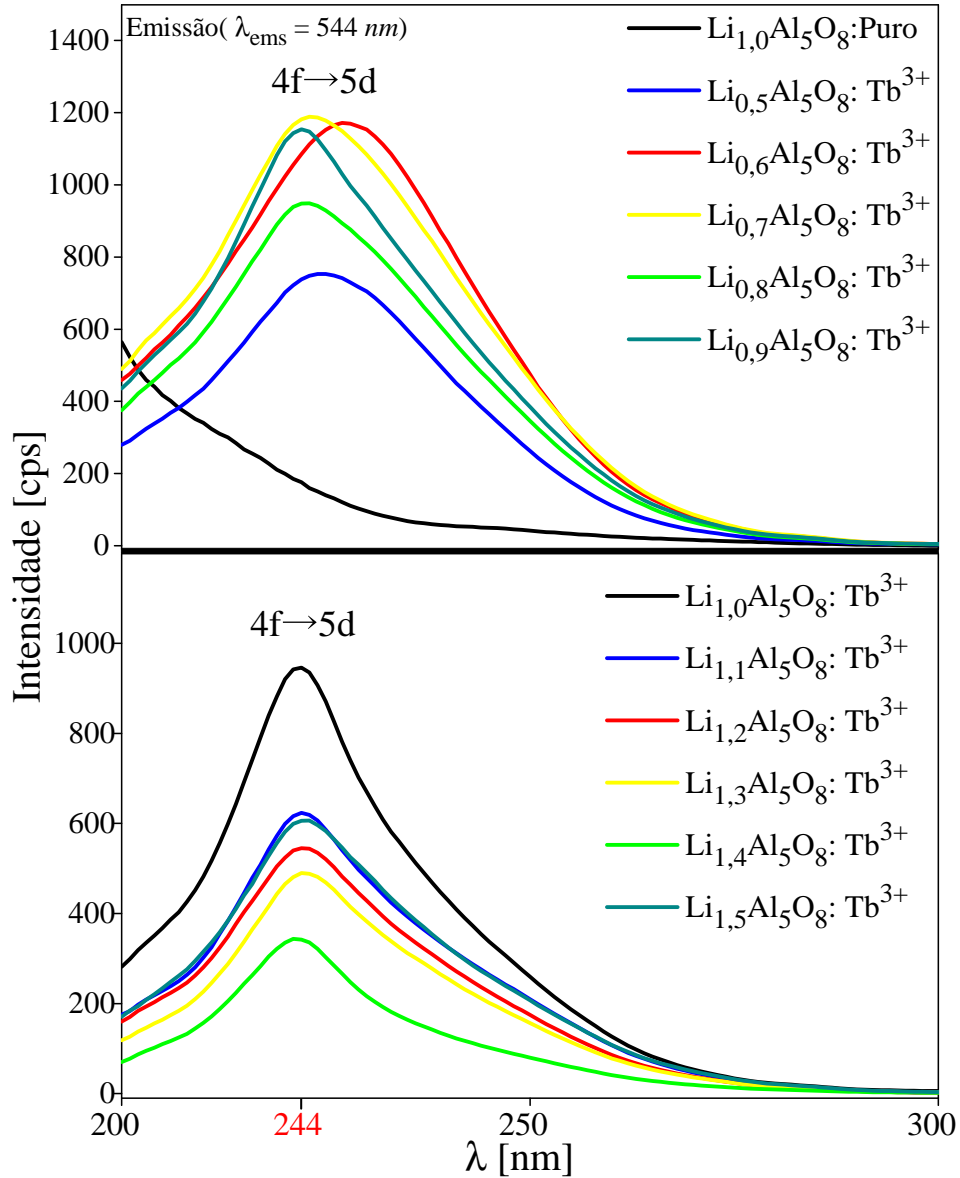


Figura 4.28: Espectro de excitação para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Tb^{3+} .

Conforme e apresentado na Figura 4.28 o espectro de excitação para o $LiAl_5O_8$ puro não apresenta reposta quando verificado com $\lambda_{ems} = 544 \text{ nm}$. Porém, quando o íon Tb^{3+} é introduzido na matriz hospedeira $LiAl_5O_8$, constata-se o surgimento de uma banda

larga com alto valor de intensidade, na faixa espectral 200-288 nm. Estudos experimentais e teóricos atribuem esta excitação (200-288 nm) devida a transição interconfiguracional ($4f \rightarrow 5d$) do íon Tb^{3+} [49, 105, 106]. Como exemplos, temos o estudo proposto por *Pitale et al.* [49], o qual aborda experimentalmente o comportamento do íon Tb^{3+} quando introduzido no hospedeiro $LiAl_5O_8$. Neste estudo, *Pitale et al.* [49] observa, assim como no presente estudo uma banda larga de excitação compreendida a cerca de 200-288 nm. Já *Chang-Kui et al.* [105] e *Van Pieterse et al.* [106] abordam através de estudos teóricos a região de energia de excitação para o íon Tb^{3+} e confirmam a transição $4f \rightarrow 5d$ para região espectral observada neste trabalho (200-288 nm). Deste modo, pode-se afirmar que a banda larga observada na região 200-288 nm é devidamente ocasionada pela $4f \rightarrow 5d$, de caráter permitida pelas regras de seleção, por sucede-se entre orbitais de paridades distintas.

Na Figura 4.20, os espectros de excitação obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopados com Tb^{3+} mostram-se bastantes influenciados pela variação da concentração de lítio. Observa-se, que as bandas de excitação (200-288 nm) apresentam mudanças significativas tanto em sua forma quanto em sua intensidade, indicando, o quanto a mudança de estequiometria de lítio modifica a simetria local, na qual, o íon Tb^{3+} está presente. Por outro lado, na Figura 4.29 observa-se que a mudança na estequiometria de lítio não provoca mudanças de grande relevância para o deslocamento da banda de excitação observada na Figura 4.20.

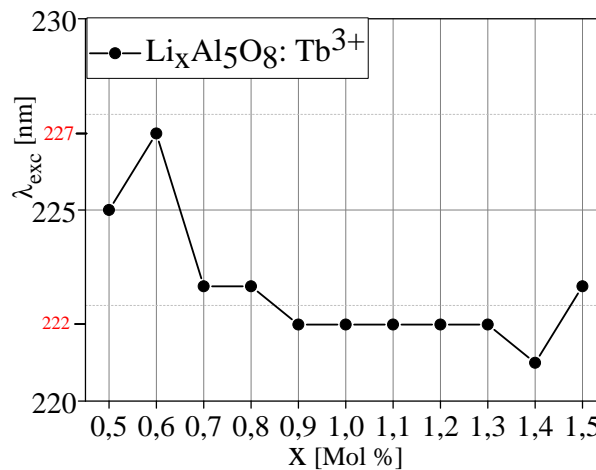


Figura 4.29: Comprimento de onda com o máximo de intensidade (λ_{exc}), referente aos espectros de excitação obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} em função da concentração de lítio.

A Figura 4.29, apresenta o comprimento de onda com maior intensidade de excitação (λ_{exc}) obtidos através dos espectros de excitação do íon Tb^{3+} (Figura 4.20) em função do desvio estequiométrico do lítio. Nota-se, que o λ_{exc} apresenta um comportamento relativamente constante conforme o aumento da concentração de lítio. Verifica-se, que em média todas as bandas de excitação dispuseram do valor de $\lambda_{exc} = 222 \text{ nm}$. Portanto, será definido tanto para o $LiAl_5O_8$ puro quanto para as amostras dopadas com Tb^{3+} , o valor de $\lambda_{exc} = 222 \text{ nm}$, como o mais apropriado na obtenção dos espectros de emissão, presente na Figura 4.30.

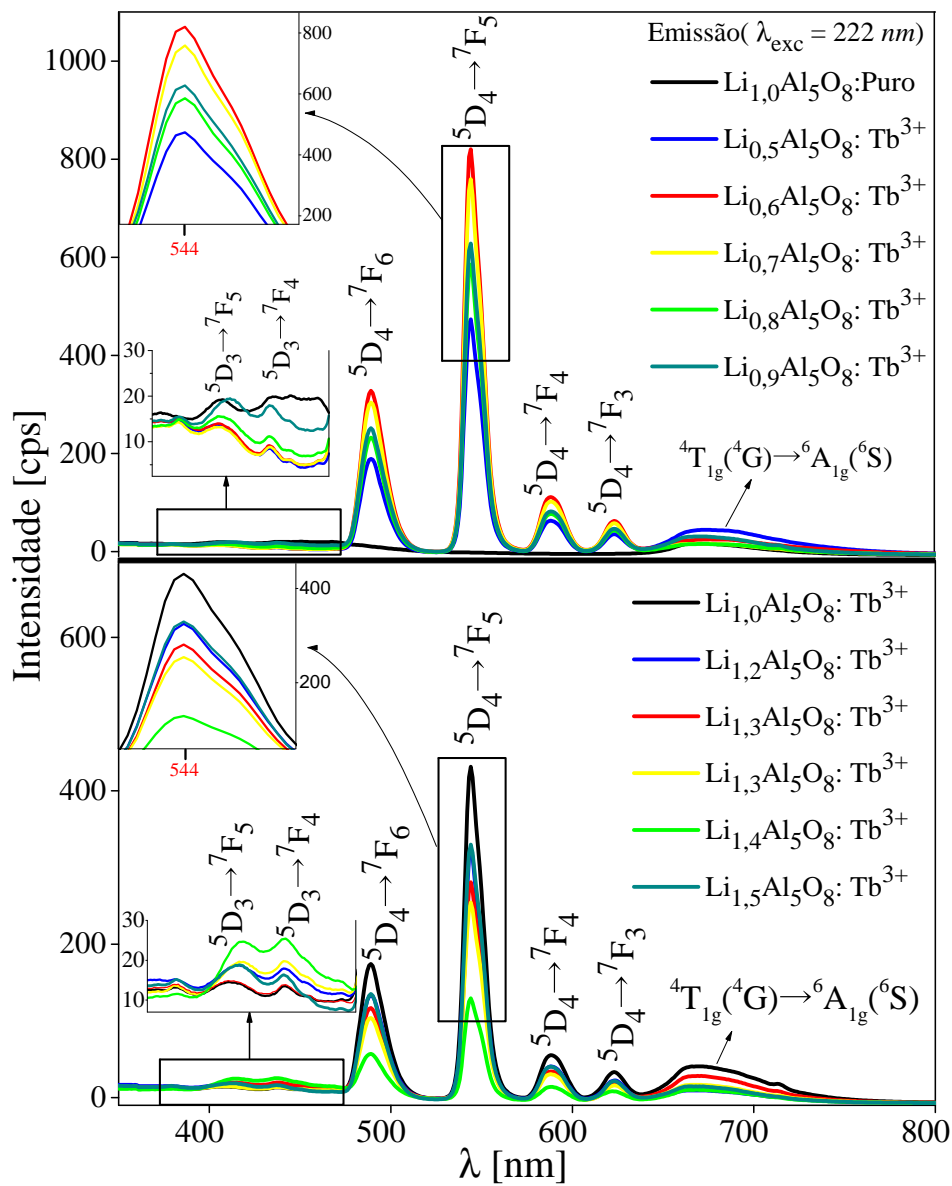


Figura 4.30: Espectro de emissão para as amostras $Li_xAl_5O_8$ pura e com desvio estequiométrico do lítio, dopadas com Tb^{3+} .

Deste modo, a Figura 4.30 apresenta os espectros de emissão obtidos para o $LiAl_5O_8$ puro e para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio devidamente dopada com Tb^{3+} , utilizando $\lambda_{exc} = 222 \text{ nm}$. O esquema presente na Figura 4.31, demonstra um esboço de um diagrama, referente aos processos de excitação (Figura 4.28) e emissão (Figura 4.30) do íon Tb^{3+} inserido no hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste trabalho.

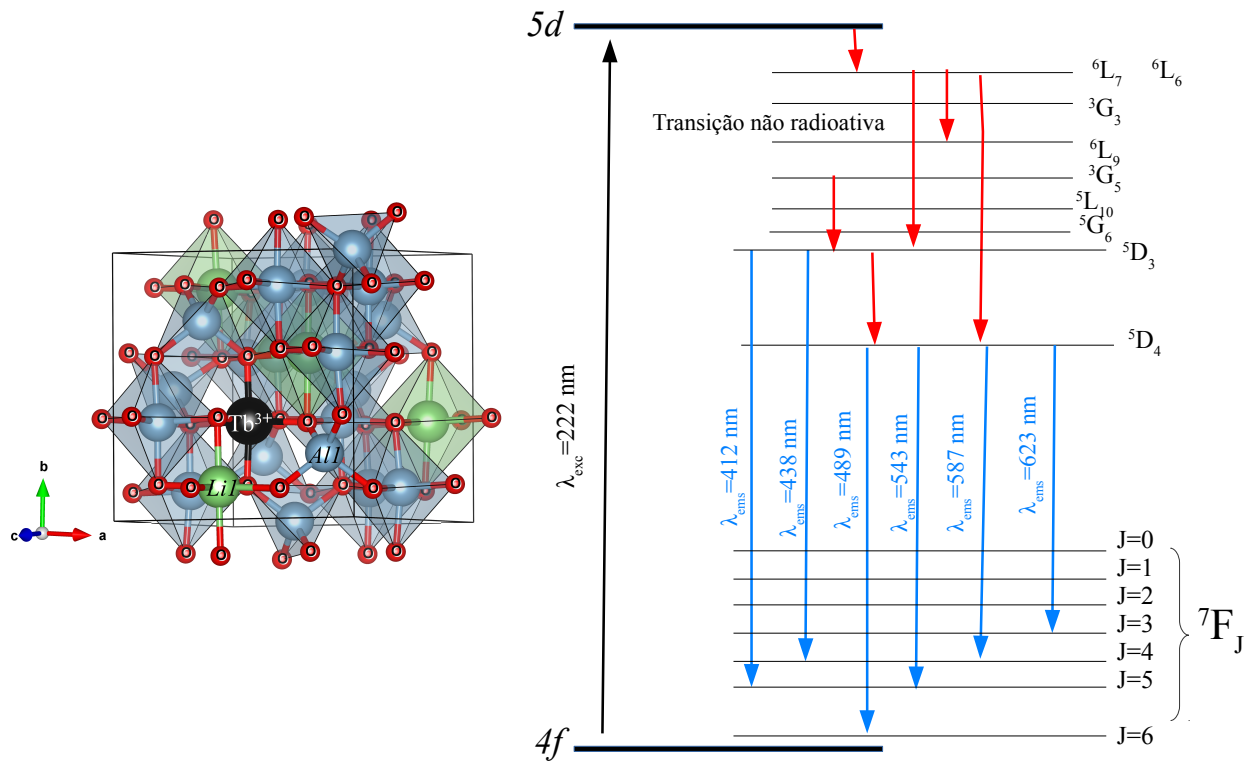


Figura 4.31: Representação da introdução do íon dopante Tb^{3+} na matriz hospedeira $LiAl_5O_8$, inserido no sítio octaédrico de $Al2$, junto ao diagrama de transições $f-f$ do íon Tb^{3+} quando submetido ao campo cristalino do hospedeiro $LiAl_5O_8$, constatado neste estudo.

Na Figura 4.30, observa-se que tanto $LiAl_5O_8$ puro quanto dopado com íon Tb^{3+} , dispõem bandas de emissão. Desta maneira, como apresentado no subtópico 4.2.4, os autores *Shu al.* [9] e *Kutty e Nayak* [101] afirmam que a banda larga de emissão observada para a amostra pura na região 621-760 nm , deve-se a transição $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ referente ao íon Fe^{3+} , introduzido através de impurezas contidas nos reagentes no ato do processo de síntese ⁷.

⁷Este processo foi discutido de maneira mais detalhada no subtópico 4.2.2.

No trabalho de *Pitale et al.* [49] foi observado que os espectros de emissão para o $LiAl_5O_8$ quando dopado com o íon Tb^{3+} , não apresentam a banda larga de emissão (621-760 nm) pertencente a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$. Por outro lado, *Pitale et al.* [49] afirmar há existência desta transição para a amostra pura, o que indica a incorporação do íon Fe^{3+} na matriz hospedeira. Porém, quando ocorre a introdução do íon Tb^{3+} a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ apresenta-se com baixa intensidade o que a torna imperceptível. Deste modo, uma possível justificativa para estas diferenças nos espectros de emissão obtidos no presente estudo (Figura 4.30) com o apresentado por *Pitale et al.* [49], deve-se a diferença das rotas de síntese e uso de reagentes distintos entre os estudos.

De acordo com o tópico 2.3 e subtópico 2.2.3, as transições observadas para o íon Tb^{3+} possuem caráter tanto de dipolo elétrico (DE) quanto de dipolo magnético (DM), as quais, são proibidas pelas regras de seleção espectroscópica. No entanto, quando o íon Tb^{3+} sofre uma perturbação ocasionada pelo campo cristalino, tais transições passam a ser observadas em regiões espectrais bem definidas na forma de bandas estreitas [49, 50].

As bandas estreitas presentes nos espectros de emissão (Figura 4.30), todas atribuídas ao íon Tb^{3+} e associadas as transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{5, 4}$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4, 3}$ as quais promovem emissões na faixa do verde e azul, respectivamente [49]. Entretanto, como é observado no espectro luminescente (Figura 4.30) as transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{5, 4}$ dispuseram baixas intensidades de emissão, o que indica alta eficiência no mecanismo de relaxação cruzada entre os estados excitados 5D_3 e 5D_4 .

No entanto, observa-se que com a variação estequiométrica de lítio estas transições apresentam um aumento significativo em suas intensidades de emissão, mostrando-se bastante influenciada pela mudança do ambiente químico induzido pela mudança estequiométrica de lítio. Apesar disso, torna-se inviável afirmar que nestas condições é tido a supressão da emissão no azul, sendo que as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4, 3}$ apresentam-se com maiores intensidades de emissão, em especial a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Através dos espectros de emissão (Figura 4.30), realizou-se uma análise na qual indica o comportamento do comprimento de onda com maior intensidade de emissão (λ) em função da concentração de lítio, referentes as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4, 3}$, conforme é constatado na Figura 4.32.

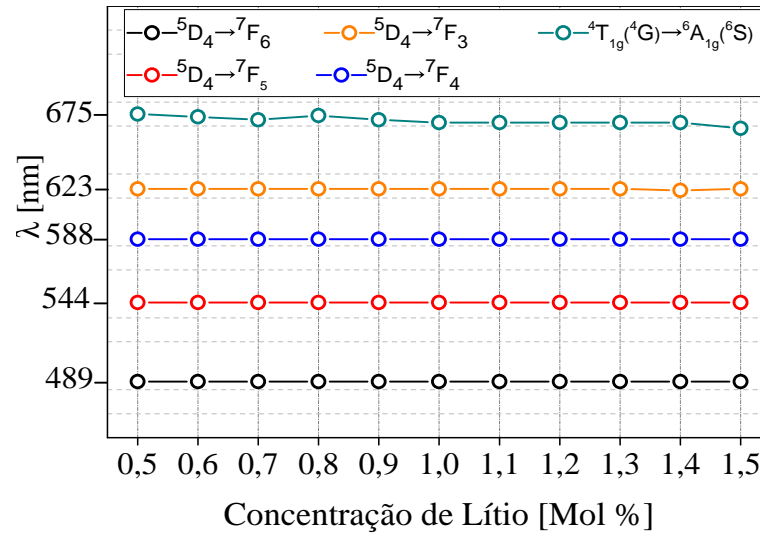


Figura 4.32: Comprimento de onda com o máximo de intensidade (λ), referente as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$ e $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ observadas nos espectros de emissão obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} em função da concentração de lítio.

De acordo com a Figura 4.32, pode-se afirmar que mudança estequiométrica de lítio não ocasionou o deslocamento das bandas de emissão referente as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$, observadas em 489, 544, 588, e 623 nm respectivamente. No entanto, observa-se que houve um comportamento não linear para os valores de λ , atribuídas a transição $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ conforme a mudança estequiométrica do lítio, indicando que a transição $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$, apresenta-se com uma maior sensibilidade a mudança de simetria em torno do íon emissor (Fe^{3+}) ocasionada pela variação da estequiometria de lítio no $LiAl_5O_8$, como já ressaltado no subtópico 4.2.4. Por outro lado, ao relacionar a intensidade de emissão para cada transição observada no espectro de emissão em função da concentração de lítio, constata-se que tanto a transição $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ quanto as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$ apresentam mudanças significativas na intensidade de emissão à medida que aumenta a concentração de lítio, conforme é apresentado na Figura 4.33.

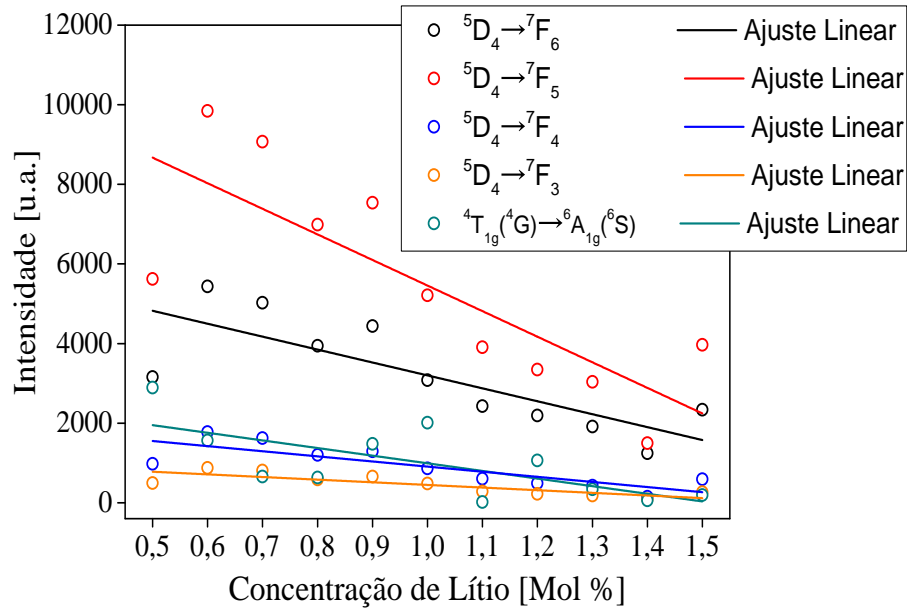


Figura 4.33: Área integrada, referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ observadas nos espectros de emissão obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} em função da concentração de lítio.

A Figura 4.33, retrata o comportamento da intensidade de emissão (obtido através da integração da área referente a banda de emissão) em função da variação estequiométrica de lítio. Nota-se, que dentre todas as transições observadas e para qualquer concentração de lítio utilizada neste estudo, a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ apresenta maior intensidade de emissão, o que de fato já era esperado devido a sua grande sensibilidade ao ambiente químico [49]. Constata-se também, que para todas as transições houve uma diminuição na intensidade de emissão e através do ajuste linear, constatou-se, que o declínio da intensidade de emissão referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$ dispõem de uma correlação linear bem semelhante diferentemente do valor obtido para a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$, como é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Coeficiente de correlação Linear, obtidos através do ajuste linear das variáveis presente no gráfico (Figura 4.33).

Transições	Coeficiente de correlação Linear (Concentração de lítio, Área integrada)
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	-0,81
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	-0,80
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	-0,82
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	-0,84
${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	-0,69

Deste modo, dado os valores da Tabela 4.5, pode-se afirmar que as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ apresentaram o mesmo comportamento conforme o aumento da concentração de lítio, ou seja, tais transições são igualmente influenciadas pelo campo cristalino independente da concentração de lítio utilizada. Por outro lado, a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ apresenta-se com valor de correlação linear -0,69, valor este, bem diferente dos observados para as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, mostrando uma menor linearidade entre as variáveis (Concentração de lítio, Intensidade), logo é possível afirmar uma maior sensibilidade a mudança do ambiente químico em torno do íon Fe^{3+} (emissor), ocasionado pela mudança da concentração do lítio.

Devido a emissão do íon Fe^{3+} na região 621-790 nm e por apresentarem baixas intensidades de emissão, não foi possível observar as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ típicas do íon Tb^{3+} . Deste modo, é tido uma sobreposição total destas transições pela transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ por apresentar uma maior intensidade de emissão.

A partir do espectro de emissão (4.30), foi possível obter o diagrama de cromaticidade, na qual expressa de maneira quantitativa a emissão do material levando em consideração a influência de todas as bandas presentes no espectro de emissão. Devido a grande desordem dos valores observados para as coordenadas de cromaticidade, visto que os resultados obtidos não seguem um padrão desejável para pequenas diferenças de concentrações do lítio. Será tido para esta análise apenas as amostras com maiores diferenças estequiométricas de lítio, ou seja, as amostras com concentrações de lítio iguais a

0,5; 1,0 e 1,5 Mol % ⁸.

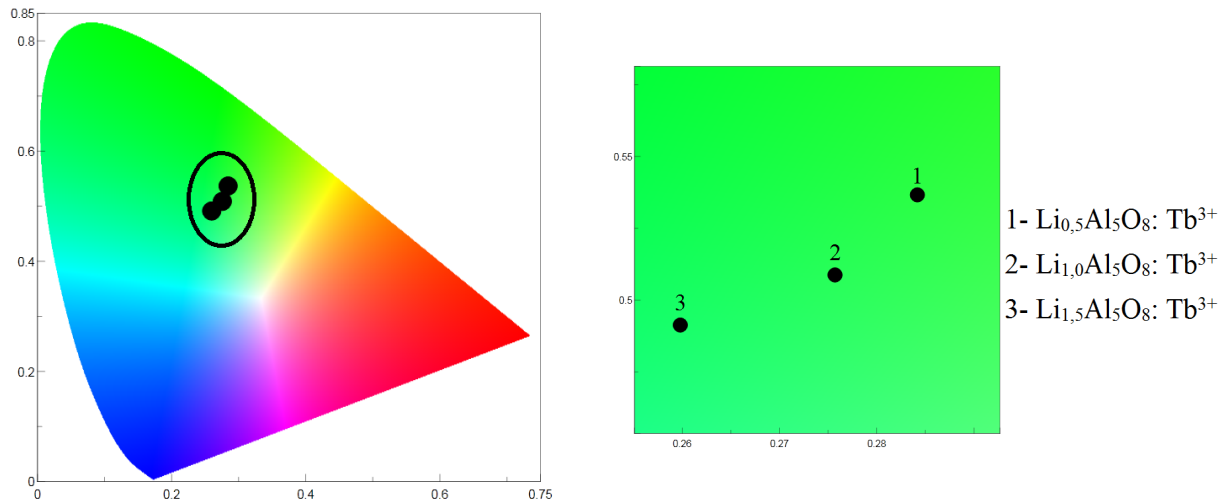


Figura 4.34: Diagrama de cromaticidade obtidos através dos espectros de emissão do LiAl_5O_8 dopado com Tb^{3+} e concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0; e 1,5 Mol %.

Conforme o diagrama de cromaticidade presente na Figura 4.34, verifica-se que quando dopado com Tb^{3+} o LiAl_5O_8 apresentam-se com emissão na região de cor verde, devidamente ocasionada pela predominância das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5}$, no entanto, observa-se claramente que a mudança na estequiometria de lítio ocasiona de maneira bastante significativa o deslocamento das coordenadas de cromaticidade para a região do azul possivelmente ocasionado pelo aumento de intensidade das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ e 4. O que de fato é constatado ao realizar uma análise qualitativa dos espectros de emissão com intensidade normalizada e de modo quantitativo através do percentual de contribuição para cada banda de emissão na formação total do no espectro luminescente, obtidos pela razão entre a área integrada da banda de emissão em relação a área integrada do espectro de emissão total, como é apresentado na Figura 4.35.

⁸É tido no Apêndice 6.1.6 o diagrama de cromaticidade com todas as amostras

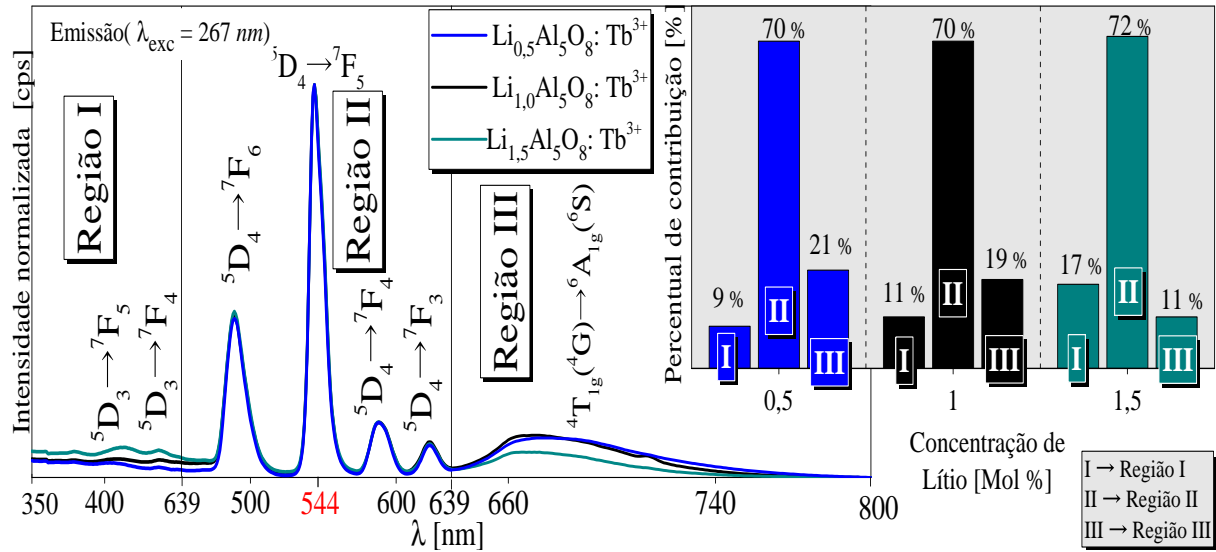


Figura 4.35: Espectro de emissão normalizado do $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+} com concentrações de lítio iguais a 0,5; 1,0, e 1,5 Mol %, e percentual de contribuição para cada transição (banda de emissão) presentes nos espectros de emissão em questão.

De acordo com a Figura 4.35, nota-se que a *Região II* na qual é constituída pelas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ apresenta o maior valor de contribuição emissiva e que dentre todas as regiões em análise possui a menor variação no percentual de contribuição do espectro de emissão total, observa-se também, que as bandas de emissão para esta região claramente se sobrepõem, ou seja, não houve mudança na formação da banda conforme o aumento concentração de lítio. Por outro lado, constata-se que para as *Regiões I* e *III* ocorre as maiores mudanças nos espectros de emissão, consequentemente, nota-se uma maior variação no percentual de contribuição espectral, entretanto, observa-se uma relação de proporcionalidade entre esses valores, o gráfico presente na Figura 4.36 expressa de maneira mais clara esse comportamento.

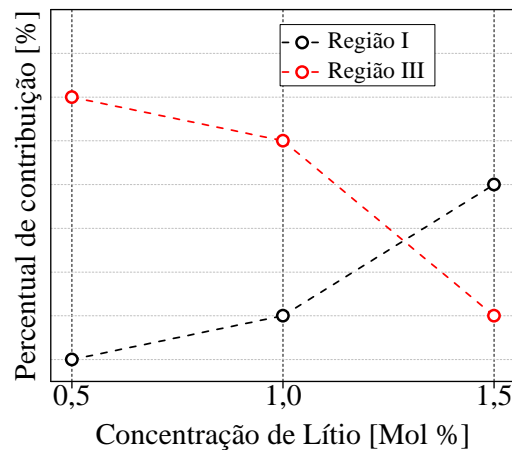


Figura 4.36: Percentual de contribuição da formação do espectro Luminescente do $LiAl_5O_8$ dopado Tb^{3+} em função da concentração de lítio, referente as *Regiões I e III*.

Observa-se claramente através da Figura 4.36, que com o aumento da concentração de lítio a *Região I* apresenta um crescimento no percentual de formação no espectro, devidamente ocasionada pelas transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, nas quais dispõem de um crescimento gradativo em sua área de emissão, o que indica um aumento da população de elétrons excitados entre os estados $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, consequentemente uma menor eficiência no mecanismo de relaxação cruzada entre estes estados excitados. Em contrapartida, a *Região III* apresenta-se uma decréscimo de sua área emissiva com o aumento da estequiometria de lítio, indicando uma mudança de simetria entorno do íon Fe^{3+} de modo a proporcionar a diminuição da emissão proveniente da transição $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$.

Portanto, como já havia sido afirmado, é constatado claramente nesta análise, indicando a inviabilidade da supressão da emissão na faixa de cor azul para o íon Tb^{3+} , mesmo sendo observado um aumento significativo na banda de emissão referente as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ que compõe a *Região II*. Nota-se que a *Região II* contém mais de 70 % de contribuição para a formação do espectro de emissão total independente da concentração de lítio, sendo as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ as mais influentes. Logo, por apresentarem as maiores bandas de emissão e serem localizadas em torno 475-575 nm o que induz ha uma maior emissão na faixa da cor verde, porém, claramente observa-se um deslocamento de cor para a região do azul, mas de modo muito irrelevante.

Em vista dos resultados retratados tanto neste subtópico quanto nos subtópicos 4.1.1 e 4.1.2, pode se afirmar que o desvio estequiométrico de lítio assim como a introdução

do íon dopante Tb^{3+} no hospedeiro $LiAl_5O_8$, não ocasionou mudanças estruturais. Por outro lado, pode-se afirmar que a variação da estequiometria de lítio proporciona de maneira significativa mudanças nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ quando dopado com Tb^{3+} . Tendo como resultado materiais com o mesmo padrão estrutural, capazes de emitir em diferentes faixas de cores na região do verde, quando expostos a radiação ultravioleta.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Todos os resultados apresentado nesta dissertação foram atribuídos as mudanças estruturais e ópticas do Aluminato de lítio ($LiAl_5O_8$) devidamente ocasionados pelos processos de dopagem (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}) e desvio de estequiometria de lítio, na qual, todas as amostras foram sintetizadas através da rota sol-gel utilizando a Glicose anidra como agente polimerizador e caracterizadas pelas técnicas de Difractometria de raios X (DRX) e Fotoluminescência (PL).

As Difractometrias de raios X (método do pó) obtidas para o $LiAl_5O_8$ puro e dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} , evidenciam de maneira significativa a formação da fase cristalina desejada, estando em conformidade com o padrão teórico proposto por *Famery et al.* (ICSD: 10480). Através dos DRX e utilizando a equação de *Scherrer*, foi obtido o valor estimado para o cristalito (t), verificando que todos os valores obtidos para t encontram-se no intervalo de $16 \leq t \leq 30 \text{ nm}$, indicando que todas as amostras produzidas neste estudo apresentam na forma de pó com dimensões nanométricas, o que confirma à alta eficiência da rota de síntese via sol-gel utilizando a Glicose anidra como agente polimerizador, nos quesitos de produção de nanopós de $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} , assim como, na obtenção da fase cristalina do composto em questão.

No entanto, ao realizar o Refinamento *Rietveld* foi constatado a formação de fases secundárias na forma de CeO_2 para todas as amostras dopadas com Ce^{3+} e Al_2O_3 para as amostras dopadas Eu^{3+} que possuem as maiores deficiências de lítio (0,5, 0,6 e 0,7), porém tanto a fase CeO_2 quanto a Al_2O_3 apresentam baixa contribuição na formação estrutural, menos de 1 % e 9 %, respectivamente. Isto indica, que mesmo com o surgimento de fases secundárias houve para estes casos uma predominância da formação da fase principal ($LiAl_5O_8$). Utilizando o método de Refinamento *Rietveld* foi possível constatar que todas as amostras produzidas neste estudo, possuem célula unitária pertencente ao grupo espacial $P4_332$ com estrutura espinel cúbica, assim como parâmetros de rede ($7,896549 \leq a, b = c \leq 7,896558 \text{ Å}$) dispondo de uma grande equivalência com as informações teóricas conforme apresentado por *Famery et al.* [44]. Desta forma, conclui-se que o desvio de estequiometria de lítio ocasiona mudanças na formação estrutural do $LiAl_5O_8$, no entanto, é factível afirmar que estas mudanças não dispuseram de uma desestruturação significativa da fase $LiAl_5O_8$, sendo possível a reprodução deste processo.

O estudo fotoluminescente do $LiAl_5O_8$ puro e dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} , para as amostras com e sem desvio de estequiometria de lítio foi realizado através dos espectros de excitação e emissão todos registrados a temperatura ambiente. Os espectros de excitação e emissão do $LiAl_5O_8$ puro apresentaram bandas largas de grande intensidades, todas atribuídas ao íon Fe^{3+} , onde sua introdução no hospedeiro ocorre de maneira indevida através de impurezas contidas nos reagentes. Devido a esta casualidade houve uma considerável influência do hospedeiro em algumas regiões dos espectros de excitação e emissão obtidos para o $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Com a introdução do Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} no hospedeiro foram verificados os espectros de excitação e emissão, dessa forma, todos os espectros de excitação apresentaram comprimentos de onda de maior intensidade de excitação na região do ultravioleta (240-290 nm) dispondo de bandas largas e de alta intensidade, todas devidamente atribuídas as transições interconfiguracionais específicas de cada íon dopante, sendo para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} oriunda da transição $4f \rightarrow 5d$, e para o íon Eu^{3+} devido à transferência de carga entre o oxigênio e o európio ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$).

Já os espectros de emissão apresentaram transições típicas dos íons Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} quando influenciados pelo campo cristalino, exibindo alta intensidade de emissão nas cores azul proveniente do Ce^{3+} ($^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $^7/2$), vermelho motivado pela utilização do íon Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0, 1, 2, 3}$ e 4) e verde oriundo do dopante Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_{6, 5, 4}$ e 3). Com base nos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} foi verificado através do diagrama de cromaticidade, que o desvio de estequiometria de lítio ocasiona modificações significativas na formação das bandas de emissão, motivando uma variação nas coordenadas de cromaticidade o que determina a mudança na cor de emissão do material em questão.

Em vista dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o desvio estequiométrico de lítio, assim como à introdução do íon dopante no hospedeiro $LiAl_5O_8$, não ocasionou mudanças de grande relevância em suas propriedades estruturais. Por outro lado, pode-se afirmar que a variação da estequiometria de lítio proporciona de maneira significativa mudanças nas propriedades ópticas do $LiAl_5O_8$ quando dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Tendo como resultado materiais com o mesmo padrão estrutural, capazes de emitir em diferentes faixas de cores na região do azul, vermelho e verde, quando expostos a radiação ultravioleta.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Pretendemos continuar com a produção, caracterização estrutural e óptica de outros compostos luminescentes, assim como realizar estudos sobre tópicos ainda em aberto sobre o $LiAl_5O_8$. Dentre as atividades a serem realizadas estão.

- i* ∴ Realizar o uso da técnica de caracterização Radioluminescência (RL), para verificar a viabilidade do $LiAl_5O_8$ como sedo um material Cintilador.
- ii* ∴ Confirmar através da modelagem computacional, em especial a simulação computacional estática o sítio do $LiAl_5O_8$ com maior probabilidade de incorporação para os íons Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} .
- iii* ∴ Realizar técnicas como Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) ou Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), com o objetivo de identificar a existência do ferro no $LiAl_5O_8$.
- iv* ∴ Em consideração ao grande interesse tecnológico em dispositivos emissores de Luz branca, e que o $LiAl_5O_8$ quando dopado Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentou alta eficiência luminescente nas cores azul, vermelho e verde, como e visto na Figura 5.1.

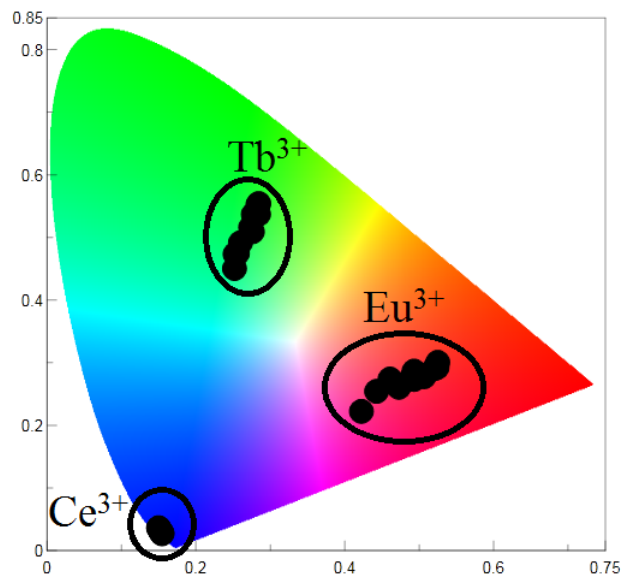


Figura 5.1: Diagrama de cromaticidade obtidos através dos espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , obtidos para todas as concentrações de lítio.

Deste modo, teremos como propósito realizar a co-dopagem do $LiAl_5O_8$ com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , porém é observado que o íon Ce^{3+} não possui excitação na faixa de 200-250 nm, por tanto, será realizado um estudo para identificar qual íon da família dos Metais de Transições, possui excitação nesta região e que possa servir como possível ativador.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas e Apêndices

Referências Bibliográficas

- [1] Clabau F. et al. **Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped $SrAl_2O_4$ with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} .** Chemistry of Materials, v. 17, n. 15, p. 3904-3912, 2005.
- [2] Aitasalo T. et al. **Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} -and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $CaAl_2O_4:Eu^{2+},R^{3+}$.**The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 10, p. 4589-4598, 2006
- [3] Aitasalo, T. et al. **Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions.** Journal of Solid State Chemistry, v. 171, n. 1-2, p. 114-122, 2003.
- [4] Liu Y.; Xu, C. **Influence of Calcining Temperature on Photoluminescence and Triboluminescence of Europium-Doped Strontium Aluminate Particles Prepared by Sol–Gel Process.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 107, n. 17, p. 3991-3995, 2003.
- [5] Yamamoto H.; Matsuzawa, T. **Mechanism of long phosphorescence of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ and $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$.** Journal of Luminescence, v. 72-74, p. 287-289, 1997.
- [6] Nakazawa E.; Mochida, T. **Traps in $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$ phosphor with rare-earth ion doping.** Journal of Luminescence. v. 72-74, p. 236-237, 1997.
- [7] Chen J.; Gu, F.; Li, C. **Influence of Precalcination and Boron-Doping on the Initial Photoluminescent Properties of $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ Phosphors.** Crystal Growth e Design, v. 8, n. 9, p. 3175-3179, 2008.

-
- [8] Mu Z. et al. **Luminescence and energy transfer in phosphor $LiAl_5O_8:Ce^{3+}, Dy^{3+}$. Radiation Measurements.** 47 (2012) 426 – 429.
- [9] Shu W. et al. **Enhanced red emission in $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ phosphor by B^{3+} doping.** Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3886–3888
- [10] Raj C. et al. **"Synthesis And Characterization Of Doped Lithium Aluminate Nanocrystalline Particles By sol-gel Method"**. Crystal. 2008.
- [11] Pan Dongying et al. **"Preparation And Characterization Of Co^{2+} -Doped $LiAl_5O_8$ Nano-Crystal Powders By Sol–Gel Technique"**. Materials Chemistry and Physics 96.2-3. 2005.
- [12] Aoyama Masahiro et al. **"Synthesis And Characterization Of Lithium Aluminate Red Phosphors"**. N.p., 2012.
- [13] Teixeira Verônica C. et al. **"Effect Of Lithium Excess On The $LiAl_5O_8:Eu$ Luminescent Properties Under VUV Excitation"**. N.p., 2016.
- [14] Hassanzadeh-Tabrizi S. et al. **Synthesis of $SrAl_2O_4:Sm$ nanopowder using reverse microemulsion and polyacrylamide gel methods: a comparison study of size, structural and photoluminescence properties.** Journal of sol-gel Science and Technology, v. 80, n. 2, p. 560-566, 2016.
- [15] Nakauchi, D. et al. **Optical and scintillation properties of Nd-doped $SrAl_2O_4$ crystals.** Journal of Rare Earths, v. 34, n. 8, p. 757-762, 2016.
- [16] XIAO, L.; XIAO, Q.; LIU, Y. **Preparation and characterization of flower-like $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphors by sol-gel process.** Journal of Rare Earths, v. 29, n. 1, p. 39-43, 2011.
- [17] Nakauchi D. et al. **Storage luminescence and scintillation properties of Eu-doped $SrAl_2O_4$ crystals.** Journal of Luminescence, v. 176, p. 342-346, 2016.
- [18] Nakauchi, D. et al. **Evaluation of Ce: $SrAl_2O_4$ crystalline scintillators.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 377, p. 89-93, 2016.
-

-
- [19] Singh D. et al. **Preparation and Photoluminescence Properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ Green Nanophosphors for Display Device Applications**. Journal of Electronic Materials, v. 45, n. 6, p. 2718-2724, 2016.
- [20] Ting-Kuo Fey G, V Subramanian, and Jian-Ging Chen. **"Synthesis Of Non-Stoichiometric Lithium Nickel Cobalt Oxides And Their Structural And Electrochemical Characterization"**. Electrochemistry Communications 3.5 (2001): 234-238.
- [21] Barns R. L. and J. R. Carruthers. **"Lithium Tantalate Single Crystal Stoichiometry"**. Journal of Applied Crystallography 3.5 (1970): 395-399.
- [22] Hirano A. **"Relationship Between Non-Stoichiometry And Physical Properties In $LiNiO_2$ "**. Solid State Ionics 78.1-2 (1995): 123-131.
- [23] Leroux Ch. et al. **"Investigation Of Correlated Defects In Non-Stoichiometric Lithium Niobate By High Resolution Electron Microscopy"**. Journal of Physics and Chemistry of Solids 59.3 (1998): 311-319.
- [24] Lu Y. et al. **Influence of Ca^{2+}, Ba^{2+} ions on the structure and luminescent properties of Ce^{3+} doped strontium chlorine aluminate blue phosphor**. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, v. 127, n. 11, p. 4625-4629, 2016.
- [25] Panse V. et al. **Luminescence investigation of novel $MgPbAl_4O_2:Tb^{3+}$ green-emitting phosphor for solid-state lighting**. Luminescence, v. 31, n. 3, p. 893-896, 2015.
- [26] M.C. Zerner et al, **Manual do ZINDO**, Departamento de Química, Universidade da Flórida, Gainesville, FL 32611-8435, 1990.
- [27] Sahu I. **Studies on the luminescence properties of dysprosium doped strontium metasilicate phosphor by solid state reaction method**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, n. 9, p. 9094-9106, 2016.
- [28] Čelan Korošin, N.; Bukovec, N.; Bukovec, P. **Structural and luminescent properties of Eu^{2+} and Nd^{3+} -doped mixed alkaline earth aluminates prepared by the sol-gel method**. Acta Chimica Slovenica, v. 62, n. 2, p. 304-311, 2015.
-

-
- [29] Du H. et al. **Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors through sol–gel process**. Journal of Luminescence, v. 176, p. 272-277, 2016.
- [30] Gholami A.; Maddahfar, M. **Synthesis and characterization of novel samarium-doped CuAl_2O_4 and its photocatalytic performance through the modified sol–gel method**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, n. 4, p. 3341-3346, 2015.
- [31] Hafner, S. & Laves, F.. **Ordnung Unordnung und Ultrarotabsorption III. Die Systeme $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--LiAl}_5\text{O}_8$** . Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 115(1-6), pp. 321-330, 1960.
- [32] R. K. Datta & Rustum Roy .. **Phase Transitions in LiAl_5O_8** . Journal of the American Ceramic Society p 388–390,1960
- [33] Yoshinori K. et al. "**Adsorption Characteristics Of Water Vapor On Gamma-Lithium Aluminate**". Journal of Nuclear Science and Technology 29.5 (1992): 436-444.
- [34] Jimenez-Becerril J., P. Bosch, and S. Bulbulian. "**Synthesis And Characterization Of $\Gamma\text{-LiAl}_2$** ". Journal of Nuclear Materials 185.3 (1991): 304-307.
- [35] Terada, Seiji et al. "**Stability Of LiAl_2 As Electrolyte Matrix For Molten Carbonate Fuel Cells**". Journal of Power Sources 75.2 (1998): 223-229.
- [36] Ding Dongzhou et al. "**Effects Of Li Co-Doping On The Luminescence Properties Of $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3\text{:Ce}$ Polycrystals**". Journal of Alloys and Compounds 546 (2013)
- [37] Kumar Grandhe, Bhaskar et al. "**Effect Of Sintering Atmosphere And Lithium Ion Co-Doping On Photoluminescence Properties Of NaCaPO_4 : Eu^{2+} Phosphor**". Ceramics International 38.8 (2012): 6273-6279
- [38] Pal Partha P. and J. Manam. "**Enhanced Luminescence Of ZnO:RE^{3+} (RE=Eu, Tb) Nanorods By Li^+ Doping And Calculations Of Kinetic Parameters**". Journal of Luminescence 145 (2014): 340-350.
-

-
- [39] Gou Jing et al. "***Sr₈znsc(PO₄)₇ : Eu³⁺, Li⁺* Novel Red-Emitting Phosphors: Synthesis And Photoluminescence Properties**". N.p.
- [40] Wang Zhi-Jun et al. "**Improving Luminescent Property Of *SrIn₂O₄ : Eu³⁺* By Co-Doped A⁺ (A = Li, Na, K) Or *Sm³⁺***". Chinese Physics B 22.4 (2013): 047804.
- [41] Pan, Z. et al. "**Visible To Near-Infrared Down-Conversion Luminescence In *Tb³⁺* And *Yb³⁺* Co-Doped Lithium–Lanthanum–Aluminosilicate Oxyfluoride Glass And Glass-Ceramics**". Journal of Non-Crystalline Solids 358.15 (2012): 1814-1817.
- [42] Jiang Pengfei et al. "**Structural investigation of the A-site vacancy in scheelites and the luminescence behavior of two continuous solid solutions *A_(1-1.5x)Eu_{(x)(0.5x)}WO₄* and *A_(0.64-0.5y)Eu_(0.24)Li_(y.0.12-0.5y)WO₄* (A = Ca, Sr; = vacancy)**". Dalton Trans. 44.13 (2015): 6175-6183.
- [43] Kaplyanskiĭ A. A. et al. "**Multiplicity Of Europium Centers In Doped Stoichiometric Crystals Of Lithium Niobate**". Technical Physics Letters 33.4 (2007): 337-339.
- [44] Famery R. et al. "**Etude structurale de la forme ordonnee de *LiAl₅O₈***". Journal of Solid State Chemistry (1979) 30, p257-p263.
- [45] AVRAM C. N. et al. "**Theoretical calculations of energy levels scheme of *Cr³⁺* - doped *LiAl₅O₈* spinel** OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS Vol. 4, No. 8,(2010), p. 1127 - 1130
- [46] REBANE, K. K. **Impurity spectra of solids**. New York: Plenum Press, 1970.
- [47] Disponivel em:<<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>>Acessado em: 23 de fev. 2017.
- [48] Singh V. e T.K. Gundu Rao. "**Studies Of Defects In Combustion Synthesized Europium-Doped *LiAl₅O₈* Red Phosphor**". Journal of Solid State Chemistry 181.6 (2008): 1387-1392.
- [49] Pitale Shreyas S. et al. "**Luminescence Investigations On *LiAl₅O₈:Tb³⁺* Nanocrystalline Phosphors**". Current Applied Physics 11.3 (2011): 341-34.
-

-
- [50] Pitale Shreyas S. et al. "**Cathodoluminescent properties and surface characterization of bluish-white $LiAl_5O_8:Tb$ phosphor**". JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 109, (2011).
- [51] Nikhare G.N. et al. "**Photoluminescence And Thermoluminescence Of Ce^{3+} Ions Doped In $LiAl_5O_8$ And $NaAl_{11}O_{17}$ Aluminate Systems**". Journal of Luminescence 137 (2013): 290-295.
- [52] Singh V. et al. "**Visible Up-Conversion And NIR Luminescence Studies Of $LiAl_5O_8:Er$ Phosphor Co-Doped With Yb^{3+} And Zn^{2+}** ". Applied Physics B 97.1 (2009): 103-107.
- [53] Da Silva, Antonio Santos. "Estudo de Estabilidade Térmica da Frequência Ressonante de Micro-Ondas (τ_f) de Materiais Dielétricos e Síntese de Cerâmicas com τ_f próximo de Zero.". Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós -Graduação em Química. Universidade Federal do Ceará., p. 31. 2002.
- [54] Cotton Simon. **Lanthanide And Actinide Chemistry**. 1st ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2006.
- [55] Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 9 abr. 2017.
- [56] Connelly N. G. **Nomenclature Of Inorganic Chemistry**. 1st ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry. p. 51-52.
- [57] Van Krevel J.W.H. et al. "**Long Wavelength Ce^{3+} Emission In Y-Si-O-N Materials**". Journal of Alloys and Compounds 268.1-2 (1998): 272-277.
- [58] Hoshina T. **Radiative Transition Probabilities in Tb^{3+} and Fluorescence Colors Producing by Tb^{3+} -Activated Phosphors**. Japanese Journal of Applied Physics, v. 6, n. 10, p. 1203-1211, 1967.
- [59] Faulkner T.; Richardson, F. **Magnetic dipole and vibronically induced electric dipole intensities of the $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ transitions of Tb^{3+} in $Cs_2NaTbCl_6$** MOLECULAR PHYSICS, 1978, VOL. 36, 193-914 .
-

-
- [60] Carnall W. T. et al. "A Systematic Analysis Of The Spectra Of The Lanthanides Doped Into Single Crystal LaF_3 ". The Journal of Chemical Physics 90.7 (1989): 3443-3457. Web.
- [61] A. K. Cláudia. "**Síntese E Espectroscopia De Sistema Envolvendo Tungstos E Íons Terras Raras**". Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA, 2003.
- [62] Dejneka M. J. et al. "**Rare Earth-Doped Glass Microbarcodes**". Proceedings of the National Academy of Sciences 100.2 (2003): 389-393.
- [63] Braslavsky S. E.; "**Glossary of terms used in Photochemistry 3(rd) Edition (IUPAC Recommendations 2006)**" , Pure and Applied Chemistry, 2007; 79(3) p, 293-465.
- [64] **An Introduction To Fluorescence Spectroscopy**. 1st ed. United Kingdom.: PerkinElmer, Inc., 2000. Web. 3 Mar. 2017.
- [65] G. F. de Sá, G.F et al. "**Spectroscopic Properties And Design Of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes**". Coordination Chemistry Reviews 196.1 (2000): 165-195.
- [66] Buono-core, G.E., H. Li, and B. Marciniak. "**Quenching Of Excited States By Lanthanide Ions And Chelates In Solution**". Coordination Chemistry Reviews 99 (1990): 55-87.
- [67] Culberson, J. Chris et al. "**An Intermediate Neglect Of Differential Overlap (INDO) Technique For Lanthanide Complexes: Studies On Lanthanide Halides**". Theoretica Chimica Acta 71.1 (1987): 21-39.
- [68] H. L. Schläfer, G. Gliemann. "**Basic Principles of Ligand Field Theory**", Wiley-Interscience, London (1969).
- [69] Steemers F. J. et al. "New Sensitizer-Modified Calix[4]Arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions", Journal of the American Chemical Society, 1995; 117(37), p, 9408-9414.

-
- [70] Crosby G. A., R. E. Whan, and R. M. Alire. **"Intramolecular Energy Transfer In Rare Earth Chelates. Role Of The Triplet State"**. The Journal of Chemical Physics 34.3 (1961): 743-748. Web. 3 Mar. 2017.
- [71] Filipescu N., Sager W. F., Serafin F. A.; "Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer, Fluorescence Spectra of Europium + Terbium Beta-Diketone Chelates", Journal of Physical Chemistry, 1964; 68(11), p, 3324-3346.
- [72] GUEDES M. A., **Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β - dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}** , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2007.
- [73] DIMITRIEV Y. et al. **History of sol-gel science and technology (Review)**, Journal of the University of Chemical Technology and metallurgy, v, 43, p, 181-192, 2008.
- [74] BRINKER C. J., SCHERER G. W. sol-gel Science – The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, London, 1990.
- [75] SEGAL. D., 1991. **"Chemical synthesis of advanced ceramics materials"** Cambridge: Cambridge University Press.
- [76] HIRATSUKA. R. S., SANTILLI C. V. PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**, Química Nova, v,18, p, 171-180, 1995.
- [77] Cullity, B. D. **Elements Of X-Ray Diffraction**. 1st ed. MASSACHUSETTS: Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- [78] "Portal .Periodicos. CAPES". Academic-eb-britannica.ez20.periodicos.capes.gov.br. N.p., 2017. Web. 4 Mar. 2017.
- [79] Gonçalves, N.S. et al. **"Size–Strain Study Of Nio Nanoparticles By X-Ray Powder Diffraction Line Broadening"**. Materials Letters 72 (2012): 36-38.
- [80] Disponível em: <<http://urlp.it/4l2>>. Acesso em: 26 Mar. 2017.
- [81] Zhao F. **Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method**. Journal of Alloys and Compounds 661 (2016) 148-154
-

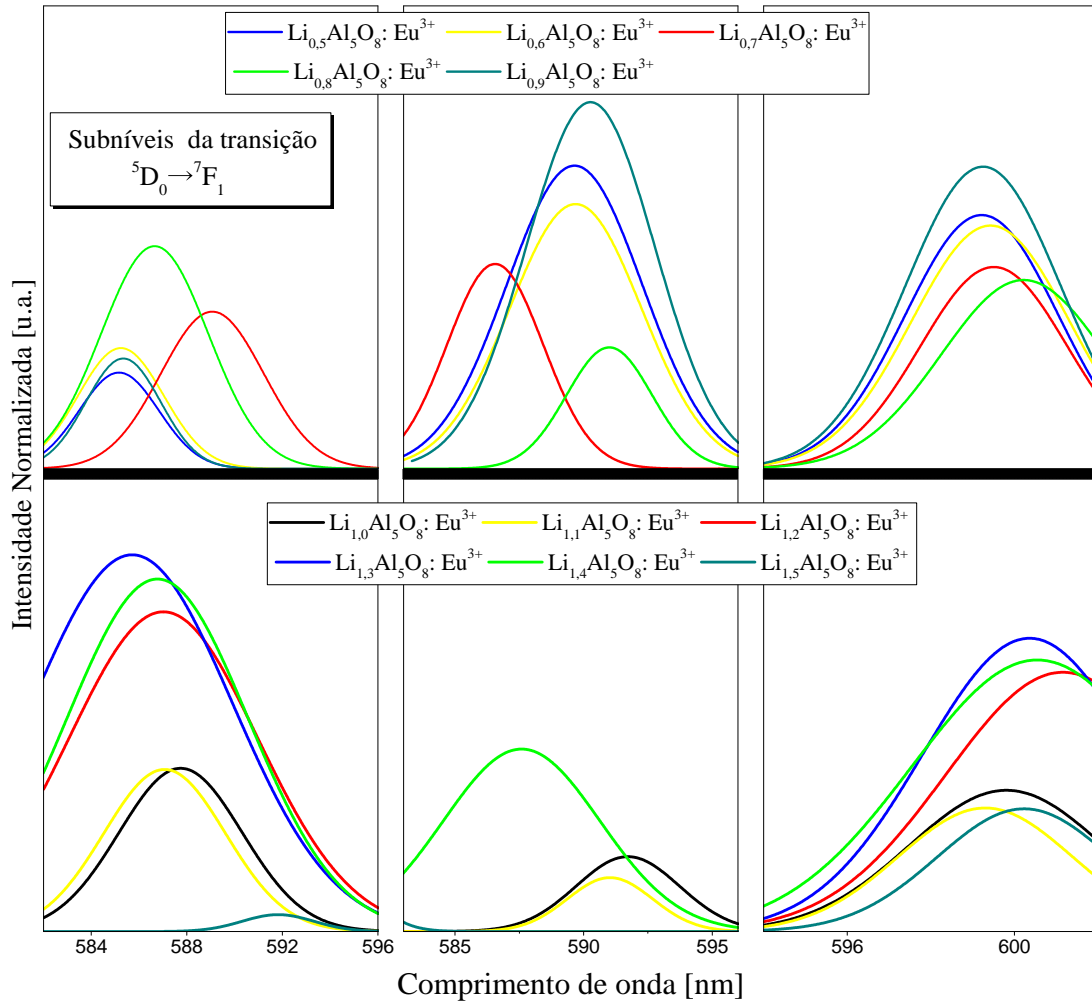
-
- [82] Adachi S., Nagaoka Y. **Photoluminescent properties of NaCl:Ce³⁺ phosphor synthesized using antisolvent crystallization**. Journal of Luminescence 145 (2014) 797- 802
- [83] RIETVELD. H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**, J, Appl, Cryst., Copenhagen, V. 2, n. 2., p. 65-71, Jun. 1969.
- [84] RIETVELD H. M. **Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**, Acta Cryst., Copenhagen, V. 22, n. 1, p. 151-152, Jan. 1967.
- [85] Padilha A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.
- [86] MEYERS R. A. (editor) **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, Inglaterra, 2000.
- [87] KAUFMANN E. N. (editor) **Characterization of materials**, John Wiley & Sons, Vol, 2, USA, 2003.
- [88] FOX M. **Optical Properties of Solids**, Oxford University Press, Nova York, 2001.
- [89] STAVOLA. M, **Identification of Defects in Semiconductors – Semiconductors and Semimetals**. Academic Press, Vol. 51B. USA, 1999.
- [90] SCHRODE, DIETER K. **SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION**. 1st ed. Arizona State University: Third Edition, 2006. Web. 4 Mar. 2017.
- [91] Toby, Brian H. **"R Factors In Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough?"**. Powder Diffraction 21.01 (2006): 67-70.
- [92] Wolcyrz, M.; Kepinski, L. **Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La₂O₃ in La-Pd-O system**. Journal of Solid State Chemistry (1992) 99, p409-p413.
- [93] Bärnighausen, H. and G. Schiller. **"The Crystal Structure Of A-Ce₂O₃"**. Journal of the Less Common Metals 110.1-2 (1985): 385-390.
-

-
- [94] Yakel, H. **A refinement of the crystal structure of monoclinic europium sesquioxide**. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, v. 35, n. 3, p. 564-569, 1979.
- [95] Saiki, A. et al. **Structural change of C-type rare earth oxides, ytterbium oxide and erbium oxide at high temperatures**. Journal of the Ceramic Assoc. of Japan. 93, p. 649-654, 1985.
- [96] Finger, L.W.; Hazen, R.M. **Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar**. Journal of Applied Physics (1978), p5823-p5826.
- [97] Fiesler, D.; Gale, J.; Cygan, R. **A shell model for the simulation of rhombohedral carbonate minerals and their point defects**. American Mineralogist, v. 85, n. 1, p. 217-224, 2000.
- [98] Dwivedi, A.; Cormack, A. **A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia**. Philosophical Magazine A, v. 61, n. 1, p. 1-22, 1990.
- [99] Powell, Richard C. **Physics Of Solid-State Laser Materials**. 1st ed. New York: AIP Press e Springer, p. 31-82 e 294-337, 1998.
- [100] Física do estado Sólido. 1st 8ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros técnicos e Científico Editora S. A, p. 261-262, 2000.
- [101] T.R.N. Kutty e M. Nayak, **CATION COORDINATION AND Fe^{3+} LUMINESCENCE IN $LiAlO_2$ POLYMORPHS PREPARED BY A HYDROTHERMAL METHOD**. Materials Research Bulletin, Vol. 34, , pp. 249–262, 1999.
- [102] Blake, R.L. et al. **Refinement of the hematite structure**. American Mineralogist, p. 123 - 129, (1966).
- [103] K. Binnemans. **Interpretation of europium(III) spectra**. Editorial Board Members. Coordination Chemistry Reviews, v. 295, p. 1-45, 2015.
- [104] G. Blasse, B. C. Grabmaier **Luminescent Materials**. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, New York. 1994.

- [105] D. Chang-Kui et. al. **4f-5d Transitions of Tb^{3+} in Cs_2NaYF_6 : The Effect of Distortion of the Excited-State Configuration**. The Journal of Physical Chemistry A. J. Phys. Chem. A , 115, 9188–9191, 2011.
- [106] L. van Pieterson et. al. **$4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the heavy lanthanides: Experiment and theory**. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 045114, 2002.

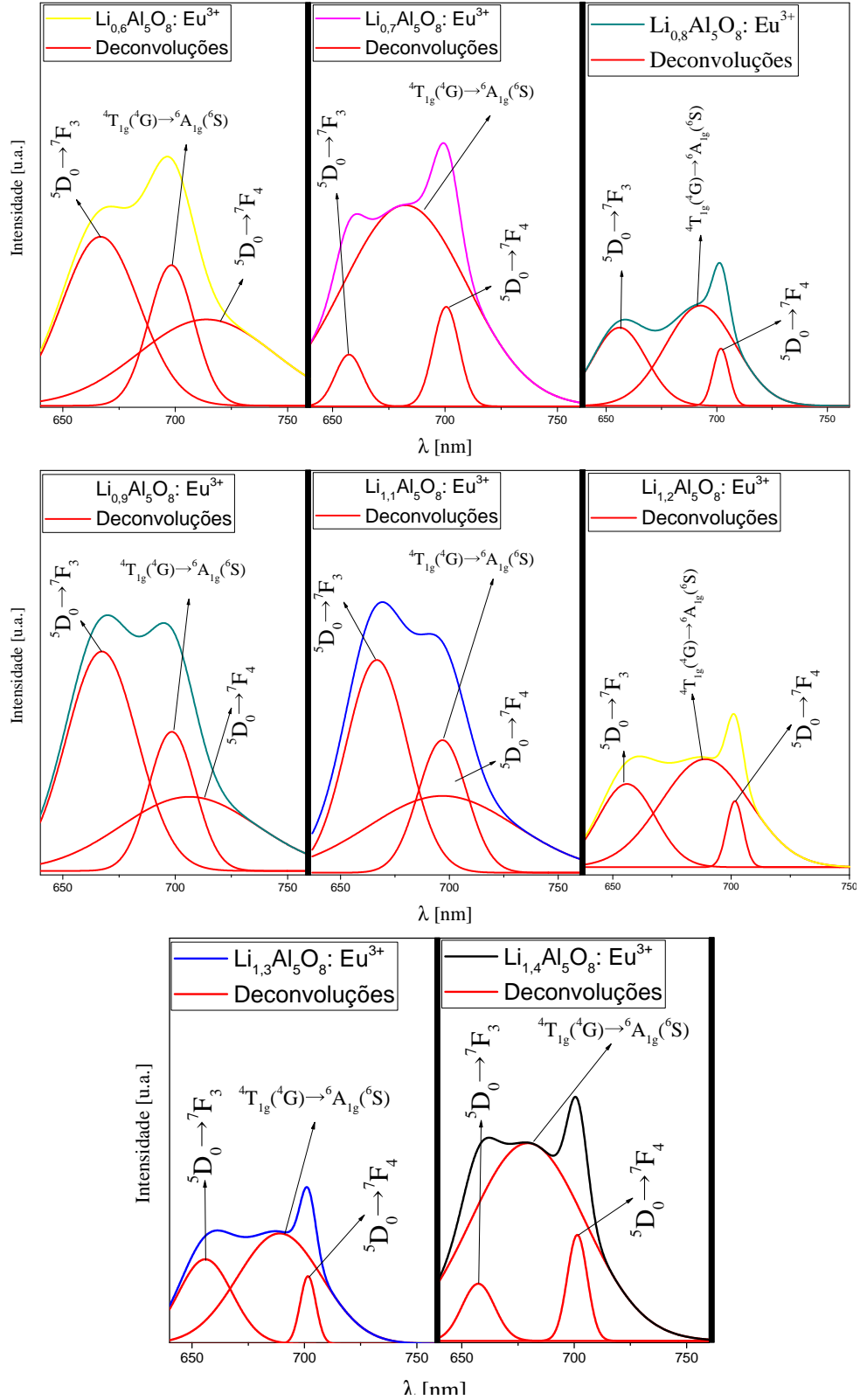
6.1 Apêndices

6.1.1 Deconvolução realizada na faixa espectral 584 – 604 nm, contando os três subníveis da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocasionada pela degenerescência do estado 7F_1 .



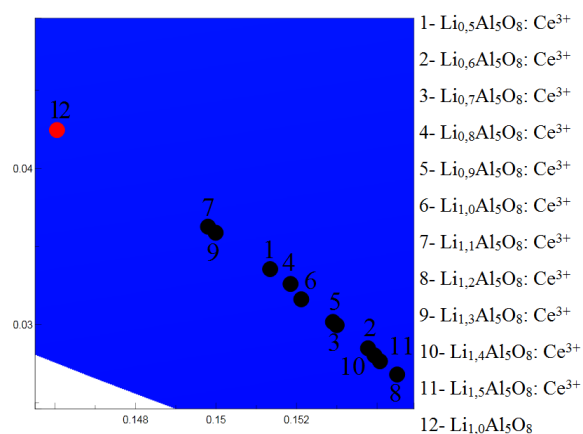
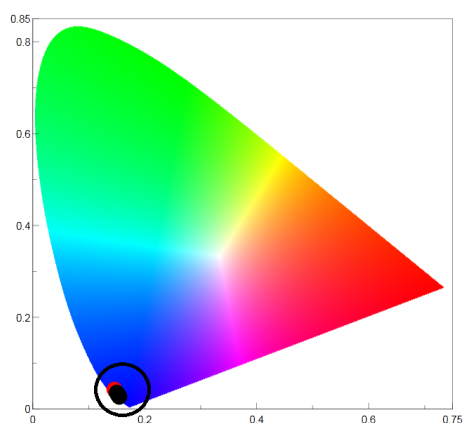
6.1.2 Deconvoluções para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$

$\rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$.

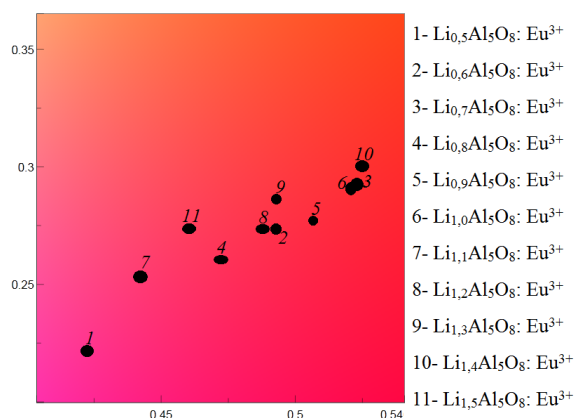
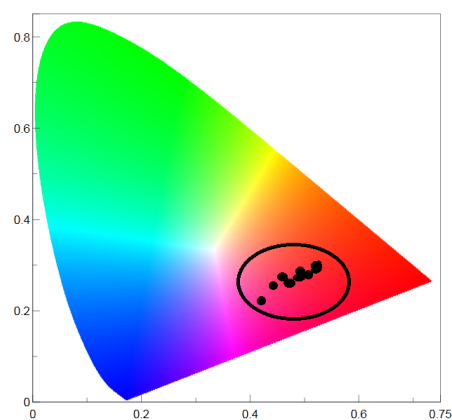


6.1.3 Diagrama de cromaticidade:

6.1.4 $LiAl_5O_8$ dopado com Ce^{3+}



6.1.5 $LiAl_5O_8$ dopado com Eu^{3+}



6.1.6 $LiAl_5O_8$ dopado com Tb^{3+}

